BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

CYANURSÄURE-VERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

OTTO PUTENSEN

aus HANNOVER.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1887.

BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

CYANURSÄURE-VERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

OTTO PUTENSEN

aus HANNOVER.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1887.

SEINEN THEUREN ELTERN

IN GRÖSSTER DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0008

Einer derjenigen Körper der organischen Chemie, der in jüngster Zeit vielen Chemikern Stoff lieferte zu Untersuchungen über seine Constitution, Eigenschaften etc. und verschiedene Arbeiten veranlasste, deren Resultate, in den letzten Heften der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft veröffentlicht, dazu beitragen, unsere Kenntniss und unser Wissen einen Schritt vorzubringen auf der langen und theilweise noch dunklen Bahn, die zur vollen Erkenntniss unserer Wissenschaft führt, ist die Cyanursäure. Orientirt man sich über dieselbe in der Literatur, so findet man, dass eigentlich nur wenig genaue Angaben über dieselbe existiren, dass Vieles noch unbekannt ist und noch untersucht werden muss, ehe man sagen kann, dass man das Verhalten, die Eigenschaften und Reactionen der Cyanursäure völlig kennt, und ehe damit die Untersuchungen als abgeschlossen betrachtet werden können.

So findet man in den Lehrbüchern der Chemie gewöhnlich zwei Reactionen zur Erkennung der Cyanursäure angegeben: Die eine besteht darin, dass Cyanursäure, auf einem Uhrgläschen mit conc. Natronlauge erwärmt, in der Hitze eine krystallinische Ausscheidung von cyanursaurem Natron giebt, die beim Erkalten wieder verschwindet, — und die andere darin, dass Cyanursäure, wenn sie nach dem Neutralisiren mit Ammoniak mit einer ammoniakalischen Kupferlösung — hergestellt durch

Versetzen einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer mit Ammoniak, bis der ursprünglich entstandene Niederschlag sich vollkommen wieder aufgelöst hat, — versetzt wird, einen blauen bis pfirsichblüthfarbenen krystallinischen Niederschlag giebt.

Ueber die genaue Zusammensetzung dieses krystallinischen Niederschlages konnten keine bestimmten Angaben in der Literatur gefunden werden, ebenso fehlt uns auch noch die Kenntniss verschiedener Metallverbindungen und Metallammoniakverbindungen der Cyanursäure, die Kenntniss der cyanursauren Salze der Alkaloïde etc., so dass ich es auf gütige Veranlassung des Herrn Prof. Ad. Claus unternahm, in dieser Richtung zu arbeiten.

Einmal sollte die Arbeit also darin bestehen, zu untersuchen, welche Zusammensetzung dem oben beschriebenen blauen krystallinischen Niederschlag zukommt, und ferner, da aufgefallen war, dass je nach den angewandten Mengenverhältnissen der einzelnen Bestandtheile die Färbung verschieden ausfällt, ob bei Anwendung verschiedener Verhältnisse immer ein und dasselbe Salz erhalten wird oder ob Salze von verschiedenen Zusammensetzungen entstehen. Dann sollte ferner durch Darstellung und Untersuchung der fehlenden Metall- und Metallammoniakverbindungen, der cyanursauren Salze der organischen Basen die vorhandenen Lücken in unserer Kenntniss der Cyanursäure-Verbindungen in etwas auszufüllen versucht werden.

Darstellung der Cyanursäure.

Die Cyanursäure wurde nach dem Würtz'schen Verfahren[1]) dargestellt und zwar aus Harnstoff.

Derselbe wurde in Portionen von je 100 gr. in einen Kolben gebracht, und dieser in einem Oelbade auf 130 bis 140° C. erhitzt.

Bei 130° C. fing der Harnstoff an zu schmelzen, und nun wurde trockenes Chlor aus einem Entwicklungsgefässe über die völlig geschmolzene Masse geleitet. Der bei diesem Prozess sich bildende Stickstoff nebst dem Chlorammonium wurden durch ein Ableitungsrohr fortgeführt. Letzteres musste öfters erwärmt werden, um das an den kälteren Theilen sich ansetzende Chlorammonium zu entfernen, da sonst durch Zusetzen des Rohrs ein Zersprengen der Gefässe und damit ein ziemlicher Verlust an Cyanursäure nicht ausgeschlossen war. Der Prozess verläuft nach folgender Gleichung:

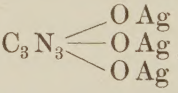
$$3\ CO\langle^{NH_2}_{NH_2} + 3\ Cl = C_3N_3\langle^{OH}_{OH}_{OH} + 2\,H_4NCl + N + HCl$$

Dieses Ueberleiten von Chlor wurde so lange fortgesetzt, bis die vorher geschmolzene Masse bei derselben Temperatur wieder vollkommen fest geworden war: ein

[1]) Ann. Chem. Pharm. 64, p. 307.

Zeichen, dass die Reaction beendet und aller Harnstoff in Cyanursäure übergeführt ist.

Um die geschmolzene Masse weiter zu verarbeiten, wurde nach dem Erkalten der Kolben zerschlagen, der resultirende feste Kuchen möglichst fein zerrieben und, um das noch anhaftende Chlorammonium zu entfernen, mit kaltem Wasser behandelt, in welchem die Cyanursäure ziemlich unlöslich, das Chlorammonium dagegen sehr leicht löslich ist. Dann wurde die ganze Masse in heissem Wasser gelöst und zur Krystallisation hingestellt. Beim Erkalten scheidet sich die Cyanursäure in kleinen weissen Krystallen nadelförmig ab, die auf ein Saugfilter gebracht und so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen werden, bis kein Chlor mehr nachzuweisen ist. Dies wurde auf folgende Weise angestellt: Eine kleine Portion wurde in kochendem Wasser gelöst, mit Ammoniak übersättigt und einige Tropfen salpetersaures Silber hinzugefügt. Es entstand sofort ein weisser krystallinischer Niederschlag von neutralem cyanursaurem Silber:



Etwa gebildetes Chlorsilber musste sich im überschüssigen Ammoniak auflösen. Fügt man nun einen Ueberschuss von Salpetersäuse zu, so müsste sich das cyanursaure Silber auflösen, da die geringste Spur freier Salpetersäure die Bildung oder das Vorhandensein von cyanursaurem Silber nicht zulässt, und es müsste sich bei Gegenwart von Chlor jetzt Chlorsilber zeigen.

Die so gereinigte Cyanursäure wurde auf Thonplatten getrocknet und in einem Stöpselglase aufbewahrt, um das Verwittern zu verhindern, das sonst ziemlich leicht eintritt. Die Mutterlaugen wurden in derselben Weise wieder behandelt, bis keine Cyanursäure mehr

erhalten wurde. Aus 1 Kilo Harnstoff wurden so 430 gr. reine Cyanursäure erhalten.

Die Analyse des Ausgangsmaterials gab folgendes Resultat:

a) Krystallwasserbestimmung.

0,3812 gr. Substanz gaben beim Trocknen bei 100 bis 110° C. einen Verlust von 0,0838 gr. H_2O = 21,98 % H_2O.

b) Stickstoffbestimmung.

Dieselbe wurde im Kohlensäurestrom mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale ausgeführt.

0,2974 gr. trockene Substanz gaben bei einem Druck von 745 mm und einer Temperatur von 15° C.:

83,5 cc N = 0,097751 gr. N = 32,87 % N.

Es berechnet sich für die Formel:

$$C_3N_3\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix} + 2\,H_2O$$

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Krystallwasser	21,82 %	21,98 %	—
N =	32,56 %	—	32,87 %

Darstellung der Doppelsalze der Cyanursäure mit Kupferoxyd und Ammoniak.

Um den ersten Theil der mir gestellten Aufgabe zu lösen, wurde in der Weise verfahren, dass Cyanursäure und schwefelsaures Kupferoxyd in verschiedenen Mengenverhältnissen und unter Zusatz verschiedener Mengen Ammoniak in siedend heisser Lösung zusammengegossen wurden, die Lösungen zur Krystallisation gebracht und die entstandenen Salze analysirt wurden.

Bei einer ersten Reihe von Versuchen wurde nur so viel Ammoniak genommen, als nöthig ist, um den durch Versetzen von reinem schwefelsauren Kupfer mit Ammoniak entstandenen grünblauen Niederschlag wieder in Lösung zu bringen. Die Cyanursäure wurde ebenfalls nur mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak versetzt, so dass sie schwach darnach roch.

Die Verhältnisse waren in einer Reihe von 12 Versuchen folgende:

Versuch	I.	Auf	1	gr.	Cyanursäure	wurde	1	gr.	$CuSO_4$	genommen.
„	II.	„	1	„	„	„	2	„	„	„
„	III.	„	1	„	„	„	3	„	„	„
„	IV.	„	1	„	„	„	4	„	„	„
„	V.	„	1	„	„	„	5	„	„	„
„	VI.	„	1	„	„	„	6	„	„	„
„	VII.	„	2	„	„	„	1	„	„	„
„	VIII.	„	3	„	„	„	1	„	„	„
„	IX.	„	4	„	„	„	1	„	„	„
„	X.	„	5	„	„	„	1	„	„	„
„	XI.	„	6	„	„	„	1	„	„	„
„	XII.	„	7	„	„	„	1	„	„	„

Theilweise, namentlich bei den letzten Versuchen war ausser dem gebildeten Kupferammoniakdoppelsalz

auch noch Cyanursäure mit niedergefallen und musste versucht werden, das Salz davon zu befreien. Ein Versuch, die Cyanursäure durch Kochen mit Wasser zu entfernen, misslang, da das Kupfer-Ammoniaksalz (beim Kochen) erst eine schmutzig grau-blaue und endlich eine grüne Färbung annahm und zum Schluss braunschwarz wurde. In der Lösung konnte dann Cyanursäure mit Hülfe von salpetersaurem Silber und Ammoniak nachgewiesen werden, während eine Untersuchung des Rückstandes ergab, dass derselbe aus Kupferoxyd bestand; es musste also das Salz durch das lang anhaltende Kochen eine vollständige Zersetzung erlitten haben, und so war auf diese Weise demnach nichts zu erreichen.

Nun wurde der Versuch angestellt, ob das Kupferammoniaksalz etwa in Alkohol löslich sei. Eine kleine Probe wurde lebhaft mit Alkohol gekocht, die Lösung filtrirt und das Filtrat auf einem Uhrgläschen abgedampft: es hinterblieb kein Rückstand. Es gab somit dies Verhalten einen Weg an, die Verunreinigung durch Cyanursäure zu entfernen, und zwar wurden die durch zugleich auskrystallisirte Cyanursäure verunreinigten Salze mit Alkohol lange am Rückflusskühler gekocht, dann schnell filtrirt und mit heissem Alkohol bis zur vollständigen Entfernung der Cyanursäure ausgewaschen. Dann wurden die Salze auf Thonplatten getrocknet und analysirt.

Versuch I.

Wird 1 gr. Cyanursäure mit Ammoniak versetzt, mit 1 gr. schwefelsaurem Kupfer in Ammoniak gelöst, siedend heiss zusammengebracht, so entsteht nach einiger Zeit ein krystallinischer, pfirsichblüthfarbener Niederschlag, der abfiltrirt und getrocknet wurde.

Beim Trocknen bei 100—105° C. zeigte sich, dass der Körper kein Krystallwasser enthält.

a) Verbrennung.

Die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd bei vorgelegter frisch reducirter Kupferspirale ausgeführt.

0,2137 gr. Substanz gaben:

0,1617 gr. CO_2 = 0,0441 gr. C = 20,63 % C
0,0586 gr. H_2O = 0,0065 gr. H = 3,05 % H.

b) Stickstoffbestimmung.

Zur Stickstoffbestimmung wurde die Substanz mit Kupferoxyd bei vorgelegter frisch reducirter Kupferspirale im Kohlensäurestrom geglüht.

0,1967 gr. Substanz ergaben 54,6 cc Stickstoff.

Das Gewicht in Gramm ergiebt sich nach folgender Gleichung:

$$g = \frac{V.\,B}{760\,(1 + 0{,}00367.\,t)} . 0{,}00126.$$

V = beobachtetes Volum = 54,6 cc
B = Barometerstand = 747 mm
t = Temperatur = + 20° C.

also: g = 0,062773 gr. N = 31,91 % N.

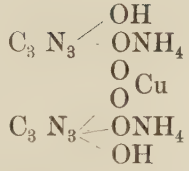
c) Kupferbestimmung.

Dieselbe wurde so ausgeführt, dass die Substanz im Tiegel ausgeglüht, der Rückstand mit einigen Tropfen reiner Salpetersäure wieder aufgenommen, auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und nochmals ausgeglüht wurde. Nach dem Erkalten wurde das Kupferoxyd schnell gewogen, um eine Gewichtszunahme durch angezogenes Wasser möglichst zu vermeiden.

0,1029 gr. Substanz ergaben:

0,0228 gr. CuO = 0,0182 gr. Cu = 17,67 % Cu.

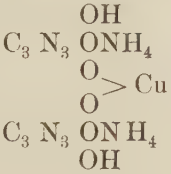
Die Formel:



verlangt folgende Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C =	20,40 %	20,63 %	—	—
H =	2,83 %	3,05 %	—	—
N =	31,73 %	—	31,91 %	—
Cu =	17,85 %	—	—	17,67 %
O =	27,19 %	—	—	—
	100,00			

Es ist also der Körper ein saures Kupferammoniaksalz von der Zusammensetzung:



Versuch II.

Dieser Versuch wurde in dem Verhältniss ausgeführt, dass 1 gr. Cyanursäure in siedendem Wasser gelöst, mit etwas mehr Ammoniak als zur Neutralisation nöthig ist, versetzt und eine Auflösung von 2 gr. schwefelsaurem Kupfer in Ammoniak hinzugefügt wurde. Das sich ausscheidende Salz ist ebenfalls pfirsichblüthfarben und ergab die Analyse folgendes Resultat:

a) Verbrennung.

0,2542 gr. Substanz ergaben:
0,1933 gr. CO_2 = 0,0527 gr. C = 20,74 % C
0,0709 gr. H_2O = 0,00788 gr. H = 3,09 % H.

b) Kupferbestimmung.

Die Kupferbestimmung, ebenso wie oben ausgeführt, lieferte folgendes Resultat:

0,1420 gr. Substanz gaben:
0,0317 gr. CuO = 0,00253 gr. Cu = 17,80 % Cu.

Versuch III.

3 gr. Kupfervitriol wurden in überschüssigem Ammoniak gelöst und auf 1 gr. Cyanursäure, mit Ammoniak neutralisirt, genommen.

Die Analyse ergab:

a) Stickstoffbestimmung.

0,1509 gr. Substanz gaben bei einem Druck von 735 mm und einer Temperatur von 6,5° C.:
40,6 cc = 0,048321 gr. N = 32,02 % N.

b) Kupferbestimmung.

0,1258 gr. Substanz gaben:
0,02803 gr. CuO = 0,002235 gr. Cu = 17,75 % Cu.

Versuch IV.

4 gr. schwefelsaures Kupferoxyd wurden bei diesem Versuche gelöst, mit Ammoniak wie oben versetzt und 1 gr. Cyanursäure, mit Ammoniak neutralisirt, hinzugefügt.

Die Analyse des auskrystallisirten Salzes ergab folgende Zahlen:

a) Stickstoffbestimmung.

0,1528 gr. Substanz gaben bei einem Druck von 738 mm und einer Temperatur von 15° C.:

42 cc N = 0,048712 gr. N = 31,88% N.

b) Kupferbestimmung.

0,0625 gr. Substanz gaben beim Glühen, nachherigem Aufnehmen mit Salpetersäure und wiederholtem Glühen:

0,0139 gr. CuO = 0,011085 gr. Cu = 17,74% Cu.

Versuch V.

Auf 1 gr. Cyanursäure wurde diesmal 5 gr. schwefelsaures Kupferoxyd genommen und das auskrystallisirte Salz analysirt.

a) Stickstoffbestimmung.

0,1631 gr. Substanz gaben bei einem Druck von 733 mm und einer Temperatur von 14° C. eine Menge von 45 cc N = 0,052013 gr. N = 31,89% N.

b) Kupferbestimmung.

0,0727 gr. Substanz gaben beim Glühen:

0,0162 gr. CuO = 0,01292 gr. Cu = 17,77% Cu.

Versuch VI.

Auf 6 gr. Kupfervitriol wurde nur 1 gr. Cyanursäure genommen. Eine Analyse lieferte folgende Zahlen:

a) Stickstoffbestimmung.

0,1679 gr. Substanz gaben bei einem Druck von 736 mm und einer Temperatur von 14° C. eine Menge von 46,4 cc N = 0,053827 gr. N = 32,06% N.

b) Kupferbestimmung,

0,1055 gr. Substanz gaben:
0,0235 gr. CuO = 0,01874 gr. Cu = 17,76 % Cu.

Alle diese Versuche ergeben immer nur ein und dasselbe Salz von der Zusammensetzung $(C_3N_3O_3H_2)_2Cu\ 2H_3N$: Es wurden daher die folgenden Versuche in einem anderen Verhältnisse und zwar mit mehr Cyanursäure vorgenommen.

Versuch VII.

Es wurden bei diesem Versuch auf 1 gr. Kupfersulfat 2 gr. Cyanursäure angewendet. Die sich bald ausscheidenden Krystalle waren etwas dunkler gefärbt, als die früher erhaltenen, was aber wohl darin seinen Grund haben mag, dass sie grösser ausgebildet waren, denn beim Zerreiben im Mörser zeigte das Krystallpulver genau die Pfirsichblüthfarbe der oben beschriebenen Präparate.

Eine Untersuchung ergab folgendes Resultat:

a) Verbrennung.

Die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd bei vorgelegter frisch reducirter Kupferspirale ausgeführt:

0,1428 gr. Substanz gaben:
0,1090 gr. CO_2 = 0,02973 gr. C = 20,82 % C
0,0387 gr H_2O = 0,0043 gr. H = 3,01 % H.

b) Stickstoffbestimmung.

Die Substanz wurde im Kohlensäurestrom bei vorgelegter reducirter Kupferspirale mit Kupferoxyd verbrannt.

0,3343 gr. Substanz gaben bei einem Druck von 745 mm und einer Temperatur von 25° C:

94,8 cc = 0,107251 gr. N = 32,08% N.

c) Kupferbestimmung.

Der Körper wurde wie vorhin geglüht, mit Salpetersäure aufgenommen und abermals geglüht.

0,0773 gr. Substanz gaben so:

0,0174 gr. CuO = 0,01388 gr. Cu = 17,95% Cu.

Die Formel:

$$\begin{matrix} & OH \\ C_3N_3 & ONH_4 \\ & O \\ & O \end{matrix} > Cu$$

$$\begin{matrix} C_3N_3 & ONH_4 \\ & OH \end{matrix}$$

verlangt aber:

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.
C	= 20,40%	20,82%	—	—
H	= 2,83%	3,01%	—	—
N	= 31,73%	—	32,08%	—
Cu	= 17,85%	—	—	17,95%
O	= 27,19%	—	—	—
	100,00			

Es ist also immer noch dasselbe Salz, welches erhalten wird.

Versuch VIII.

Auf 1 gr. Kupfersulfat wurden 3 gr. Cyanursäure genommen. Bei diesem Versuche schon schied sich neben dem Kupferammoniaksalze Cyanursäure aus, die auf die schon vorhin besprochene Weise durch längeres Kochen mit Alkohol entfernt wurde: Bei den folgenden Ver-

suchen Nr. IX.—XII. incl. geschah es immer in derselben Weise.

Die Analyse von Nr. VIII. ergab folgendes Resultat:

a) Stickstoffbestimmung.

0,1534 gr. Substanz gaben bei einem Druck von 743 mm und einer Temperatur von 18° C.:

42 cc = 0,0485352 gr. N = 31,64% N.

b) Kupferbestimmung.

0,0557 gr. Substanz gaben:

0,0126 gr. CuO = 0,01005 gr. Cu = 18,04% Cu.

Versuch IX.

4 gr. Cyanursäure und 1 gr. Kupfersulfat wurden gelöst, mit Ammoniak versetzt und zur Krystallisation gebracht. Nach der Reinigung von Cyanursäure ergab die Substanz bei der Analyse:

a) Stickstoffbestimmung.

0,2798 gr. Substanz gaben bei einem Druck von 743 mm und einer Temperatur von 20° C.:

78,4 cc N = 0,089964 gr. N = 32,15% N.

b) Kupferbestimmung.

0,1225 gr. Substanz gaben:

0,0271 gr. CuO = 0,0216 gr. Cu = 17,64% Cu.

Versuch X.

Auf 1 gr. Kupfersulfat wurden 5 gr. Cyanursäure angewendet. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

a) Stickstoffbestimmung.

0,2093 gr. Substanz gaben bei einem Druck von 741 mm und bei einer Temperatur von 15° C.:

56,5 cc N = 0,065785 gr. N = 31,43% N.

b) Kupferbestimmung.

0,1544 gr. Substanz gaben:
0,0348 gr. CuO = 0,02775 gr. Cu = 17,97 % Cu.

Versuch XI.

6 gr. Cyanursäure wurden auf 1 gr. Kupfersulfat verwendet und das ausgeschiedene Salz nach der Entfernung der Cyanursäure analysirt.

a) Stickstoffbestimmung.

0,1558 gr. Substanz gaben bei einem Druck von 739 mm und einer Temperatur von 16° C.:
43 cc N = 0,049757 gr. N = 31,94 % N.

b) Kupferbestimmung.

0,0853 gr. Substanz gaben:
0,0193 gr. CuO = 0,01539 gr. Cu = 18,04 % Cu.

Versuch XII.

Auf 7 gr. Cyanursäure kam 1 gr. Kupfersulfat in Anwendung:

a) Stickstoffbestimmung.

0,1380 gr. Substanz gaben bei einem Druck von 740 mm und einer Temperatur von 14° C.:
38 cc N = 0,044389 gr. N = 32,12 % N.

b) Kupferbestimmung.

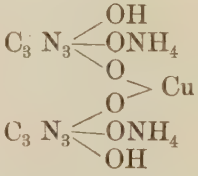
0,0789 gr. Substanz gaben:
0,0179 gr. CuO = 0,014275 gr. Cu = 18,09 % Cu.

Hiermit wurde die Reihe dieser Versuche abge-

schlossen. Eine Zusammenstellung der genannten Analysen der 12 Versuche:

	C	H	N	Cu	O
Versuch I.	20,63	3,05	31,91	17,67	—
„ II.	20,74	3,09	—	17,80	—
„ III.	—	—	32,02	17,75	—
„ IV.	—	—	31,88	17,74	—
„ V.	—	—	31,89	17,77	—
„ VI.	—	—	32,06	17,76	—
„ VII.	20,82	3,01	32,08	17,95	—
„ VIII.	—	—	31,64	18,04	—
„ IX.	—	—	32,15	17,64	—
„ X.	—	—	31,43	17,97	—
„ XI.	—	—	31,94	18,04	—
„ XII.	—	—	32,12	18,09	—

ergiebt als Resultat, dass immer nur das Salz von der Zusammensetzung:



auskrystallisirt, dessen Formel ja verlangt:

C	=	20,40 %
H	=	2,83 %
N	=	31,73 %
Cu	=	17,85 %
O	=	27,19 %
		100,00

Es wurde nun eine neue Reihe von Versuchen angestellt, die den Zweck hatten, zu untersuchen, ob nicht

Salze mit einem grösseren Ammoniakgehalt, als die bisher dargestellten, zu erhalten seien. Zugleich wurden wieder die verschiedensten Verhältnisse in den Mengen Cyanursäure und Kupfersulfat angewendet. Sonst wurde genau so wie bei den früheren Versuchen verfahren, nur eine grössere Menge Ammoniak hinzugefügt.

Die Verhältnisse, die angewendet wurden, waren folgende:

Versuch	I.	Auf	1 gr.	Cyanursäure	1 gr.	Kupfersulfat;
„	II.	„	1 „	„	3 „	„
„	III.	„	1 „	„	5 „	„
„	IV.	„	2 „	„	1 „	„
„	V.	„	4 „	„	1 „	„
„	VI.	„	6 „	„	1 „	„

Die bei diesen Versuchen auskrystallisirenden Salze waren von den vorhergehenden etwas unterschieden durch die etwas dunklere Nüance, doch kam dies auch nur davon her, dass die Krystalle etwas grösser ausgefallen waren; beim Zerreiben trat immer wieder die pfirsichblüthrothe Färbung ein. Auch hier mussten namentlich die bei den letzten Versuchen erhaltenen Kupferammoniaksalze von der zu gleicher Zeit auskrystallisirten Cyanursäure durch längeres Kochen mit Alkohol befreit werden.

Versuch I.

Das Salz, das beim Zusammenbringen von 1 gr. Cyanursäure und 1 gr. Kupfersulfat mit einem Ueberschuss von Ammoniak auskrystallisirte, wurde analysirt und lieferte folgende Zahlen:

a) Stickstoffbestimmung.

0,2005 gr. Substanz gaben bei einem Druck von 789 mm und einer Temperatur von 11° C.:

52,8 cc N = 0,063194 gr. N = 31,51% N.

b) Kupferbestimmung.

Dieselbe wurde in derselben Weise ausgeführt wie oben.

0,1055 gr. Substanz gaben:

0,0235 gr. CuO = 0,01873 gr. Cu = 17,76% Cu.

Versuch II.

Bei diesem Versuch wurden auf 1 gr. Cyanursäure 3 gr. Kupfersulfat genommen.

a) Stickstoffbestimmung.

0,2186 gr. Substanz gaben bei 737 mm Druck und einer Temperatur von 7° C.:

58,6 cc N = 0,069804 gr. N = 31,93% N.

b) Kupferbestimmung.

0,1126 gr. Substanz gaben:

0,0248 gr. CuO = 0,01978 gr. Cu = 17,57% Cu.

Versuch III.

Auf 1 gr. Cyanursäure wurden 5 gr. Kupfersulfat in Anwendung genommen und ergab die Analyse:

a) Stickstoffbestimmung.

0,2831 gr. Substanz gaben bei einem Druck von 737 mm und einer Temperatur von 9,5° C. eine Menge von 76,6 cc N = 0,0904428 gr. = 31,98% N.

b) Kupferbestimmung.

0,1101 gr. Substanz gaben:

0,0250 gr. CuO = 0,01994 gr. Cu = 18,11% Cu.

Versuch IV.

Es wurde jetzt mehr Cyanursäure in Anwendung gebracht als vorhin und zwar wurde auf 2 gr Cyanursäure 1 gr. Kupfersulfat verwendet.

a) Stickstoffbestimmung.

0,4547 gr. Substanz gaben bei einem Druck von 743 mm und einer Temperatur von 10° C.:

122,6 cc N = 0,14566 gr. N = 32,04% N.

b) Kupferbestimmung.

0,1056 gr. Substanz gaben:

0,0239 gr. CuO = 0,01906 gr. Cu = 18,05% Cu.

Versuch V.

Bei diesem Versuch wurden 4 gr. Cyanursäure auf 1 gr. Kupfersulfat genommen, und machte sich hier wieder der Uebelstand bemerkbar, dass neben dem violetten Salz auch Cyanursäure auskrystallisirt war, die auf die bekannte Weise entfernt wurde.

a) Stickstoffbestimmung.

0,2498 gr. Substanz lieferten bei einem Druck von 742 mm und bei einer Temperatur von 14° C.:

68,4 cc N = 0,080035 gr. N = 32,03% N.

b) Kupferbestimmung.

0,1144 gr. Substanz gaben:

0,0259 gr. CuO = 0,02066 gr. Cu = 18,06% Cu.

Versuch VI.

Zum Schluss wurden noch 6 gr. Cyanursäure auf 1 gr. Kupfersulfat genommen, das Salz wie vorhin gereinigt und analysirt.

a) Stickstoffbestimmung.

0,1570 gr. Substanz gaben bei 744 mm Druck und bei einer Temperatur von 18° C.:

43,6 cc N = 0,0504504 gr. N = 32,10% N.

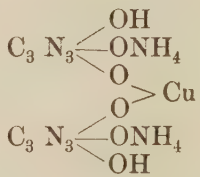
b) Kupferbestimmung.

0,1026 gr. Substanz gaben:
0,0229 gr. CuO = 0,01825 gr. Cu = 17,75 % Cu.

Hiermit wurde auch diese Reihe von Versuchen abgeschlossen. Eine Zusammenstellung der Analysen der letzten 6 Versuche giebt folgendes Resultat:

	C	H	N	Cu	O
Versuch I.	—	—	31,51	17,76	—
„ II.	—	—	31,93	17,57	—
„ III.	—	—	31,98	18,11	—
„ IV.	—	—	32,04	18,05	—
„ V.	—	—	32,03	18,06	—
„ VI.	—	—	32,10	17,79	—

Das cyanursaure Kupferoxyd-Ammoniak von der Zusammensetzung:



verlangt nach der Berechnung:

C	=	20,40 %
H	=	2,83 %
N	=	31,73 %
Cu	=	17,85 %
O	=	27,19 %

Die ganze Reihe der 18 Versuche, bei denen in den verschiedensten Verhältnissen Cyanursäure, Kupfersulfat und Ammoniak aufeinander einwirken gelassen wurden,

ergeben, dass unter allen Umständen nur das eine Salz auskrystallisirt resp. sofort krystallinisch ausfällt, dem die Zusammensetzung $(C_3N_3O_3H_2)_2Cu$, $2H_3N$ zukommt. Die Veränderlichkeit in der Nüance hängt nur davon ab, ob die Lösungen concentrirt sind, das Salz also sofort ausfällt, oder ob die Lösungen verdünnter sind, was bewirkt, dass das Salz sich erst nach einigen Stunden in derberen Krystallen ausscheidet, die mehr violette Färbung haben, aber beim Zerreiben ebenfalls wieder die pfirsichblüthrothe Färbung zeigen.

Einwirkung von verdünntem Ammoniak in der Hitze auf das Salz:

$(C_3N_3O_3H_2)_2Cu$, $2H_3N$.

Um zu sehen, ob nicht doch ein Salz analoger Zusammensetzung mit dem früher erhaltenen zu bekommen sei, das durch einen Mehrgehalt an Ammoniak sich auszeichnete, wurde folgender Versuch angestellt:

Es wurde eines der bei den ersten Versuchen erhaltenen reinen Salze genommen, in einer Kochflasche mit einem grossen Ueberschuss von verdünntem Ammoniak übergossen und nun gekocht. Ohne einen Rückstand zu hinterlassen, löste sich das violette Salz vollkommen bei längerem Erhitzen auf. Das Kochen wurde nun unterbrochen, die klare Lösung zur Krystallisation hingestellt. Nach einigen Tagen krystallisirte aus der Lösung ein violettes Salz in kleinen Nadeln aus, die warzenförmig an einem Ende zusammenhingen. Sie waren etwas dunkler gefärbt, als das ursprünglich erhaltene

Salz: Die Lösung war vollkommen farblos geworden. Die Krystalle wurden abfiltrirt, mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen und auf Thonplatten getrocknet.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

a) Verbrennung.

Die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale ausgeführt.

0,2031 gr. Substanz gaben:

0,1458 gr. CO_2 = 0,03976 gr. C = 19,58 % C

0,0725 gr. H_2O = 0,008055 gr. H = 3,97 % H.

b) Stickstoffbestimmung.

Zur Stickstoffbestimmung wurde die Substanz bei vorgelegter reducirter Kupferspirale im Kohlensäurestrom geglüht.

0,2531 gr. Substanz gaben bei einem Druck von 742 mm und einer Temperatur von 13 ° C.:

73,6 cc N = 0,0864234 gr. N = 34,14 % N.

c) Kupferbestimmung.

Der Körper wurde im Tiegel geglüht, der Rückstand mit Salpetersäure angefeuchtet, abermals geglüht und nun schnell gewogen.

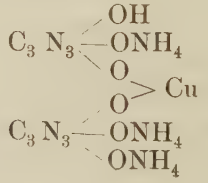
1) 0,1104 gr. Substanz gaben:

0,0238 gr. CuO = 0,018848 gr. Cu = 17,08 % Cu.

2) 0,1105 gr. Substanz gaben:

0,0234 gr. CuO = 0,01866 gr. Cu = 16,89 % Cu.

Es berechnet sich für die Formel:

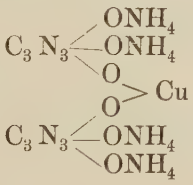


	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
Cu	= 17,00 %	17,08 %	16,89 %	—	—
C	= 19,45 %	—	—	19,58 %	—
H	= 3,51 %	—	—	3,97 %	—
N	= 34,09 %	—	—	—	34,14 %
O	= 25,95 %	—	—	—	—

Einwirkung von conc. Ammoniak auf das Salz:

$(C_3 N_3 O_3 H_2)_2 Cu, 2 H_3N.$

Da der Gedanke nahe lag, dass auch noch das Salz von der Zusammensetzung:



erhalten werden könnte, wurde eine neue Probe des Salzes $(C_3 N_3 O_3 H_2)_2 Cu, 2 H_3N$ genommen und in einem Kolben mit concentrirtem Ammoniak übergossen. Sofort schon in der Kälte wandelte sich das pfirsichblüthrothe Pulver in ein schön tief blaues Pulver um, und die entstehende Lösung war ebenfalls schön blau gefärbt. Der blaue Körper wurde abfiltrirt und zwischen Fliesspapier getrocknet. Als er längere Zeit der Luft ausgesetzt war, dunstete er stark Ammoniak aus und ging nach und nach scheinbar wieder in den violetten Körper über. Aus dem

Filtrat schied sich ebenfalls wieder, nachdem das Ammoniak abgedunstet war, die violette Verbindung aus.

Es wurde nun eine neue Probe angesetzt. Nach dem Uebergiessen mit Ammoniak wurde der Körper etwas stehen gelassen, dann abfiltrirt, schnell zwischen Fliesspapier getrocknet, in ein Röhrchen gefüllt und verschlossen. Nur auf diese Weise war es möglich, den Körper vor der Zersetzung zu bewahren, was sich daran erkennen liess, dass derselbe seine tiefe blaue Farbe unverändert beibehielt.

Weil nun dieses Salz so stark Ammoniak ausdunstet und sich verändert, setzte es einer Analyse ziemliche Hindernisse in den Weg und deshalb wurde ein anderes Verfahren eingeschlagen. Dasselbe bestand darin, dass ein reines, vollkommen trockenes Röhrchen mit Stöpsel gewogen, dann mit dem frischbereiteten und gehörig getrockneten Salze gefüllt, verstöpselt und wieder gewogen wurde. Nun wurde unter einen nicht allzu grossen Exsiccator ein Schälchen gestellt, das 10 cc titrirter Schwefelsäure enthielt, das Röhrchen, nachdem der Verschluss gelöst war, daneben gelegt und der Exsiccator fest verschlossen. Nach 5 — 6tägigem Stehen wurde derselbe wieder geöffnet, da man annehmen durfte, dass nun alles von dem Körper ausgedunstete Ammoniak von der Schwefelsäure aufgenommen und gebunden wäre.

Analyse.

Die angewandte Schwefelsäure war $^1/_{10}$ Normallösung, denn eine Barytbestimmung ergab folgende Zahlen:

1) 10 cc H_2SO_4 gaben mit $BaCl_2$ 1,1709 gr $BaSO_4$, dem 0,402 gr. SO_3 oder 0,4924 gr. H_2SO_4 entsprechen.

2) 10 cc H_2SO_4 gaben mit $BaCl_2$ 1,1722 gr. $BaSO_4$, der 0,402 gr. SO_3 oder 0,493 gr. H_2SO_4 entsprechen.

Folglich enthielt 1 cc 0,0492 gr, H_2SO_4, d. h. die Schwefelsäure war $^1/_{10}$ Normallösung.

Von der zum Zurücktitriren verwandten Kalilauge wurden auf 10 cc Schwefelsäure = 30,62 cc gebraucht, also entsprechen 10 cc der Kalilauge = 0,1313 gr. SO_3 oder 0,16003 gr. H_2SO_4.

Zum Titriren der 10 cc H_2SO_4 wurden 29,70 cc Kalilauge verwendet, die 9,69 cc H_2SO_4 entsprachen, es waren also 0,31 cc H_2SO_4 zur Aufnahme von Ammoniak verwendet, die 0,012493 gr. SO_3 entsprechen. Hieraus berechnet sich, da 0.1365 gr. Substanz angewandt waren, 0,00531 gr. NH_3 oder 3,89 % NH_3.

Nun haben die Salze:

1) $(C_3N_3O_3H_2)_2$ Cu, $2H_3N$ = 9,63 % H_3N
2) $(C_3H_3O_3H_2)_2$ Cu, $3H_3N$ = 13,78 % H_3N
3) $(C_3N_3O_3H_2)_2$ Cu, $4H_3N$ = 17,57 % H_3N

oder es differirt das Salz Nr. 1 und Nr. 2 um 4,15 % NH_3 und das Salz Nr. 2 und Nr. 3 um 3,79 % H_3N. War nun das tiefblaue Salz wirklich das mit $4H_3N$, wie das Resultat obiger Ammoniakbestimmung angab, so musste eine Analyse des nach der Ausdunstung des Ammoniaks zurückbleibenden Körpers ergeben, dass er das Salz von der Zusammensetzung $(C_3N_3O_3H_2)_2$ Cu, $3NH_3$ sei.

Die Ausführung einer Analyse bestätigte dies:

a) Verbrennung.

Dieselbe wurde mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale ausgeführt.

0,2587 gr. Substanz gaben:

0,1834 gr. CO_2 = 0,05002 gr. C = 19,33 % C
0,0817 gr. H_2O = 0,00908 gr. H = 3,51 % H.

b) Stickstoffbestimmung.

Dieselbe wurde mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale im Kohlensäurestrom ausgeführt.

0,1452 gr. Substanz lieferten bei einem Druck von 743 mm und bei einer Temperatur von 12,5° C.:

42,2 cc N = 0,049707 gr. N = 34,23 % N.

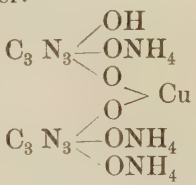
c) Kupferbestimmung.

Der Körper wurde im Tiegel geglüht, der Rückstand mit Salpetersäure aufgenommen, abgedampft und nochmals geglüht.

0,0827 gr. Substanz gaben:

0,0178 gr. CuO = 0,01419 gr. Cu = 17,16 % Cu.

Für die Formel:



berechnet sich:

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
Cu =	17,00 %	17,16 %	—	—
C =	19,45 %	—	19,33 %	—
H =	3,51 %	—	3,51 %	—
N =	34,09 %	—	—	34,23 %
O =	25,95 %	—	—	—

Es ist also durch Behandlung des Salzes:

$(C_3N_3O_3H_2)_2$ Cu, $2H_3N$

mit conc. Ammoniak das Kupferammoniaksalz von der Zusammensetzung:

$(C_3N_3O_3H_2)_2$ Cu, $4H_3N$

entstanden.[1])

Dasselbe ist aber sehr wenig beständig, verliert an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur 3,97 % H_3N, entsprechend 1 Mol. H_3N, und geht in das beständige Salz $(C_3N_3O_3H_2)_2$ Cu, $3H_3N$ über.

[1]) cf. Wiedemann, Ann. Chem. Pharm. 68, p. 324.

Da durch die im Vorstehenden beschriebenen Versuche die cyanursauren Cuprammoniumsalze der Zusammensetzung:

$$(C_3N_3O_3H_2)_2\,Cu,\ 2\,H_3N\ —\ (C_3N_3O_3H_2)_2\,Cu,\ 3\,H_3N$$
$$\text{und}\ (C_3N_3O_3H_2)_2\,Cu,\ 4\,H_3N$$

erhalten waren, so sollte nun versucht werden, ob nicht auch die Verbindung mit $1\,H_3N$, also:

$$(C_3N_3O_3H_2)_2\,Cu,\ H_3N,$$

und dann das cyanursaure Kupfer der Zusammensetzung:

$$(C_3N_3O_3H_2)_2\,Cu$$

erhalten werden könnte. Die früher in dieser Richtung gemachten Versuche hatten zu keinem Resultat geführt, namentlich war ein cyanursaures Kupfer obiger Formel entsprechend noch nicht dargestellt.

Wenn bei den früheren Versuchen das cyanursaure Kupferoxydammoniak von zugleich ausgefallener Cyanursäure durch Kochen mit Wasser befreit werden sollte, hatte ich beobachtet, dass die anfangs violette Färbung bald in eine blaugraue, dann in eine grüne und schliesslich in eine braunschwarze übergegangen war, während Ammoniak entwich und im Filtrat Cyanursäure nachzuweisen war. Vielleicht konnte dieses Verhalten ein Mittel an die Hand geben, cyanursaures Kupferoxyd-Ammoniak mit $1\,H_3N$ oder aber cyanursaures Kupfer zu erhalten.

Um den Versuch anzustellen, wurden einige Gramm der Verbindung $(C_3N_3O_3H_2)_2\,Cu,\ 2\,H_3N$ in einem Kolben längere Zeit mit Wasser gekocht und beobachtet, ob die entstehenden Körper von gleichem Aussehen seien. Bei den nun auftretenden blauen bis grauen Farbentönen war keine homogene Färbung durch die ganze Masse zu erkennen, erst als der Körper grün wurde, trat diese Färbung sehr schön und in der ganzen Masse des Präparates ein. Das Kochen wurde nun unterbrochen, der Niederschlag abfiltrirt und getrocknet. Während des Kochens konnte deutlich der Geruch nach Ammoniak wahr-

genommen werden, und noch deutlicher konnte letzteres durch Lakmuspapier nachgewiesen werden. Der neu erhaltene grüne Körper wurde auf Thonplatten getrocknet und zur Analyse gebracht, die folgendes Resultat hatte:

a) Verbrennung.

Die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale ausgeführt.

0,1726 gr. Substanz gaben:

0,0554 gr: CO_2 = 0,0151 gr. C = 8,75 % C

0,0328 gr. H_2O = 0,00364 gr. H = 2,11 % H.

b) Stickstoffbestimmung.

Der Körper wurde mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale im Kohlensäurestrom geglüht.

0,1198 gr Substanz gaben bei einem Druck von 749 mm und einer Temperatur von 24° C.:

10,9 cc N = 0,012448 gr. N = 10,43 % N.

c) Kupferbestimmung.

Der Körper wurde abgeglüht, der Rückstand mit Salpetersäure angefeuchtet, nochmals geglüht und das erhaltene Kupferoxyd gewogen.

0,0379 gr. Substanz gaben so:

0,0214 gr. CuO = 0,017066 gr. Cu = 45,03 % Cu.

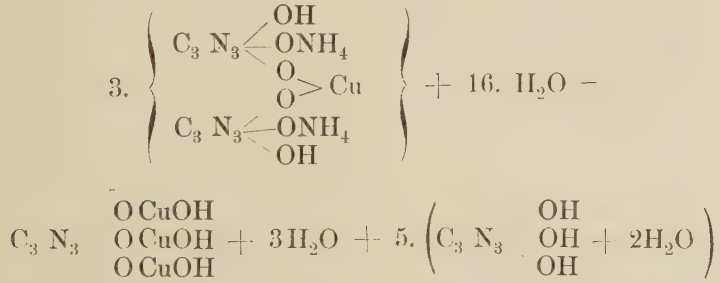
Es berechnet sich für die Formel des basisch cyanursauren Kupfers:

$$C_3N_3\begin{cases}O\,CuOH\\O\,CuOH\\O\,CuOH\end{cases} + 3\,H_2O$$

folgender Procentsatz:

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
Cu =	45,00 %	45,03 %	—	—
C =	8,57 %	—	8,75 %	—
H =	2,14 %	—	2,11 %	—
N =	10,00 %	—	—	10,43 %
O =	34,29 %	—	—	—

und demnach muss die Zersetzung nach folgender Gleichung vor sich gegangen sein:



Das entweichende Ammoniak konnte, wie oben bemerkt, direct deutlich nachgewiesen werden, und aus der Lösung, von der das basische Kupfersalz abfiltrirt war, krystallisirte eine weisse Substanz, welche die Reactionen von Cyanursäure zeigte: sowohl die Cuprammoniumreaction, als auch die, dass sie, mit Ammoniak in der Hitze versetzt, mit salpetersaurem Silber einen krystallinischen Niederschlag von cyanursaurem Silber gab, der auf Zusatz von etwas überschüssiger Salpetersäure, ohne Trübung zu hinterlassen, verschwand.

Versuche zur Darstellung des cyanursauren Kupfers.

Da auf die oben beschriebene Weise weder cyanursaures Kupferoxyd-Ammoniak mit 1 Mol. H_3N, noch neutrales cyanursaures Kupfer erhalten werden konnte, so wurde nun

auf verschiedene Weisen versucht, zu cyanursaurem Kupfer zu gelangen, um sowohl an dieses dann 1 Mol. H_3N zu addiren, als auch von diesem ausgehend Salze darzustellen, an denen vielleicht an Stelle von Ammoniak Anilin angelagert sei, um also zu cyanursaurem Kupferoxyd-Anilin zu gelangen.

Schon früher waren alle Versuche, dieses cyanursaure Kupfer zu erhalten, erfolglos gewesen. So sagt Wöhler: [1])

„Ich habe nicht die Umstände auffinden können, unter denen ein einfaches Kupfersalz von einer bestimmten Sättigungsstufe erhalten wird. Vermischt man eine heiss gesättigte Lösung von krystallisirtem cyanursauren Ammon mit schwefelsaurem Kupfer, so entsteht ein grünblauer amorpher Niederschlag, der beim Erwärmen bald krystallinisch zuerst schön blau, dann grün wird. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt Cyanursäure. Vermischt man heiss gesättigte Lösungen von Cyanursäure und essigsaurem Kupferoxyd, so entsteht erst bei längerem Kochen ein grüner krystallinischer Niederschlag, der Essigsäure chemisch gebunden hält. Kupferoxydhydrat löst sich in einer heissen Lösung von Cyanursäure klar auf, bald aber setzt die Lösung einen blaugrünen, krystallinischen Niederschlag ab, der bei 100° C. schön hellblau wird, bei 250° C. wird er schön grün, wie Chromoxyd. Die analytischen Resultate zeigen, dass er ein gemengtes basisches Salz ist, welches jedenfalls mehr als 3 Atome Kupferoxyd enthält.“

Es wurden nun theilweise diese Versuche wiederholt, theilweise neue angestellt, um zu den gewünschten Kupfersalzen zu gelangen.

[1]) Wöhler, Ann. 62, 249.

Einwirkung von Cyanursäure auf Kupferoxydhydrat.

Für diesen Versuch wurde zunächst die wässerige Lösung von chemisch reinem schwefelsauren Kupfer mit Natronhydrat gefällt, das Kupferoxydhydrat abfiltrirt und so lange ausgewaschen, bis ein Tropfen des Filtrats, auf dem Platinblech verdampft, keinen Rückstand mehr hinterliess. Dann wurde der Niederschlag vom Filter genommen, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben und nun mit Hilfe einer Pipette langsam in eine Lösung kochender Cyanursäure eintröpfeln gelassen. Es wurde vermieden, dass von dem Kupferoxydhydrat an den Hals des Kolbens kam, da sonst dasselbe durch die Hitze sofort in Kupferoxyd verwandelt wäre und eventuell ein sich bildendes unlösliches Salz hätte verunreinigen können.

Beim Eintröpfeln konnte deutlich bemerkt werden, wie sich die Farbe änderte; es war ein Salz entstanden von einer entschieden grünen Farbe, die sich von der blaugrünen Farbe des Kupferoxydhydrats ganz deutlich unterschied. Der Körper war unlöslich; er wurde abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und eine Kupferbestimmung von ihm ausgeführt.

0,2477 gr. Substanz gaben:
0,1410 gr. CuO = 0,11244 gr. Cu = 45,39% Cu.

Es war also unzweifelhaft wieder das basische Salz entstanden:

$$C_3N_3\begin{matrix}O\,CuOH\\O\,CuOH\\O\,CuOH\end{matrix} + 3H_2O,$$

dessen Formel verlangt:

	Berechnet:	Gefunden:
Cu =	45,00 %	45,39 %.

Einwirkung von Cyanursäure auf kohlensaures Kupfer.

Reines Kupfersulfat wurde gelöst, mit kohlensaurem Natron gefällt, der Niederschlag von kohlensaurem Kupfer abfiltrirt und sorgfältig ausgewaschen, bis beim Verdampfen einiger Tropfen des Filtrats kein fester Rückstand mehr blieb. Dann wurde das so erhaltene kohlensaure Kupfer in eine kochende Lösung von Cyanursäure eingetragen. Hierbei konnte eine Entwicklung von Kohlensäure bemerkt werden, und so schien also eine Reaction eingetreten zu sein; auch war die Ausscheidung, die vorher die blaugrüne Färbung des kohlensauren Kupfers gehabt hatte, bläulich aussehend. Der Niederschlag wurde noch heiss filtrirt, um eine gleichzeitige Ausscheidung von Cyanursäure zu vermeiden, ausgewaschen und getrocknet.

Wie die Analyse ergab, war der neue Körper ein übersaures cyanursaures Kupfer, das noch Ammoniak aus der Luft aufgenommen haben musste, da gerade mit Ammoniak gearbeitet wurde.

a) Verbrennung.

Dieselbe wurde mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale ausgeführt:

0,3262 gr. Substanz gaben:

0,2680 gr. CO_2 = 0,0731 gr. C = 22,41 % C

0,0872 gr. H_2O = 0,00969 gr. H = 2,97 % H.

b) Stickstoffbestimmung.

Dieselbe wurde mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale im Kohlensäurestrom ausgeführt.

0,1027 gr. Substanz gaben bei einem Druck von 743 mm und einer Temperatur von 14° C:

25,6 cc N = 0,053512 gr. N = 29,07 % N.

c) Kupferbestimmung.

1) 0,1606 gr. Substanz gaben:

0,0269 gr. CuO = 0,02145 gr. Cu = 13,36 % Cu.

2) 0,1681 gr. Substanz gaben:

0,0276 gr. CuO = 0,02201 gr. Cu = 13,09 % Cu.

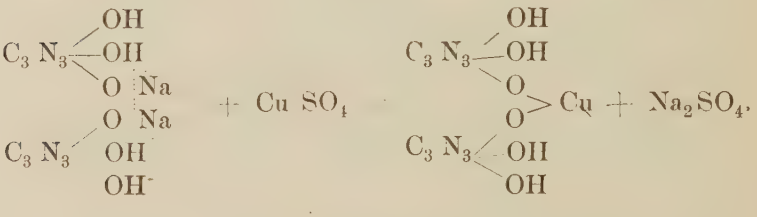
Es berechnet sich aus diesen Zahlen ein übersaures Salz von der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} C_3N_3 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \\ \\ C_3N_3 \begin{cases} O \\ O \\ OH \\ OH \end{cases} \end{matrix} > Cu,\ C_3N_3O_3H_3,\ H_3N + H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
Cu	= 13,04 %	13,36 %	13,09 %	—	—
C	= 22,36 %	—	—	22,41 %	—
H	= 2,49 %	—	—	2,91 %	—
N	= 28,99 %	—	—	—	29,07 %
O	= 33,12 %	—	—	—	—

Einwirkung von zweifach saurem cyanursaurem Natrium auf schwefelsaures Kupfer.

Da die vorigen Versuche, cyanursaures Kupfer zu erhalten, vergeblich gewesen waren, so sollte nun der Versuch gemacht werden, ob dasselbe nicht erhalten werden könnte durch Umsetzung von $^1/_3$-gesättigtem cyanursaurem Natrium mit schwefelsaurem Kupfer. Der Prozess wurde nach folgendem Schema verlaufend erwartet:



Um den Versuch ausführen zu können, wurde $^1/_3$-gesättigt cyanursaures Natrium dargestellt, und zwar auf die Art,[1]) dass Cyanursäure in kochendem Wasser gelöst wurde, die berechnete Menge Aetznatron hinzugefügt und nun ein Strom von Kohlensäure durchgeleitet wurde. Es schied sich dann nach einiger Zeit das ziemlich schwer lösliche, $^1/_3$-gesättigte cyanursaure Natrium als weisses Krystallpulver ab, das abfiltrirt und auf Thonplatten getrocknet wurde.

Von diesem Natriumsalz wurde die zur Reaction nöthige Menge genommen, in siedendem Wasser gelöst, und nachdem die Lösung abgekühlt war, die berechnete Menge in Wasser gelösten Kupfersulfats hinzugefügt. Es

[1]) cf Berl. Ber. XVIII, p. 3269.

entstand sofort ein grau-blauer voluminöser Niederschlag, der sofort abfiltrirt und ausgewaschen wurde. Das Filtrat war noch ziemlich blau gefärbt: ein Zeichen, dass die Reaction nicht in dem gewünschten Sinne verlaufen sei, sondern dass sich voraussichtlich ein anderes Salz als das gesuchte doppelsaure cyanursaure Kupfer $(C_3N_3O_3H_2)_2$ Cu gebildet hätte.

Das Filtrat wurde einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, da die Beobachtung gemacht war, dass bei Gegenwart von Wärme sich sofort grünes basisches Salz bildete.

Der zuerst ausgefallene Niederschlag wurde, nachdem er gut lufttrocken war, analysirt und dabei folgendes Resultat erhalten:

a) Krystallwasserbestimmung.

Das Salz wurde im Trockenschrank bei 100—105° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und hatten 0,3282 gr. Substanz einen Verlust von 0,0741 gr. H_2O erlitten = 22,58% H_2O.

b) Verbrennung.

Die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale ausgeführt und lieferten:

0,3761 gr. Substanz:

0,1996 gr. CO_2 = 0,05444 gr. C = 14,47% C

0,0940 gr. H_2O = 0,01045 gr. H = 2,78% H.

c) Stickstoffbestimmung.

0,1685 gr. Substanz gaben bei einem Druck von 722 mm und einer Temperatur von 14° C. eine Menge von 25,6 cc N = 0,0291438 gr. N = 17,29% N.

d) Kupferbestimmung.

0,2541 gr. Substanz gaben beim Glühen, nachherigem Aufnehmen mit Salpetersäure und nochmaligem Glühen 0,0829 gr. CuO = 0,06611 gr. Cu = 26,02% Cu.

Es führen diese Zahlen zu der Formel:

$$C_3 N_3 \begin{matrix} OH \\ O \\ O \end{matrix} > Cu + 3\,H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
H_2O	= 22,13 %	22,58 %	—	—	—
Cu	= 25,82 %	—	26,02 %	—	—
C	= 14,75 %	—	—	14,47 %	—
H	= 2,87 %	—	—	2,78 %	—
N	= 17,22 %	—	—	—	17,29 %
O	= 39,34 %	—	—	—	—

Es wurde also auch auf diese Weise nicht das doppelsaure Kupfersalz, sondern das einfachsaure Salz erhalten. Ueberhaupt muss der Prozess in ganz anderer und viel complicirterer Weise vor sich gegangen sein, da aus dem oben erhaltenen Filtrat nach einigen Tagen ein bedeutend hellerer blauer Körper sich in feinen Krystallen ausschied. Jedoch war trotz der angewandten vielen Substanz die Ausbeute zu gering, um eine Analyse liefern zu können und musste deshalb auf dieselbe verzichtet werden.

Darstellung von cyanursaurer Magnesia.

Es sollte nun der Versuch angestellt werden, ob nicht vielleicht ein lösliches doppelsaures cyanursaures Magnesiasalz erhalten werden könnte, das sich zur Darstellung von doppelsaurem cyanursaurem Kupfer eventuell eignen würde.

Um doppelsaure cyanursaure Magnesia darzustellen, wurde Cyanursäure in berechneter Menge in kochendem Wasser gelöst, und die entsprechende Menge kohlensaure Magnesia in kleinen Portionen langsam hinzugefügt. Es trat sofort eine Kohlensäure-Entwicklung ein und die Magnesia löste sich vollkommen auf. Die Lösung wurde filtrirt und nach kurzer Zeit krystallisirte aus dem Filtrat ein weisses Salz in kleinen feinen Nädelchen, das abfiltrirt und ausgewaschen wurde. Es ist leicht löslich in kochendem, schwer löslich in kaltem Wasser.

Die Analyse ergab, dass es nicht das erwartete doppelsaure Magnesiasalz, sondern ein übersaures Salz von der Formel:

$$(C_3N_3O_3H_2)_2\,Mg,\ C_3N_3O_3H_3 + 3H_2O$$

ist.

a) Krystallwasserbestimmung.

0,3271 gr. Substanz gaben beim Trocknen bei 100 bis 105° C. bis zur Gewichtsconstanz einen Verlust von 0,0376 gr. H_2O = 11,49% H_2O entsprechend.

b) Magnesiabestimmung.

0,2795 gr. trockene Substanz wurden im Tiegel abgeglüht, der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen und gelöst, dann mit Ammoniak und phosphorsaurem Natron versetzt und die Magnesia als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt.

Es wurden so 0,0750 gr. $Mg_2P_2O_7$ erhalten, die 0,016216 gr. Mg = 5,84% Mg entsprechen.

Die Formel:

$$\begin{matrix} & & OH \\ & C_3N_3 & OH \\ & & O \\ & & O \end{matrix} > Mg,\ C_3N_3O_3H_3 + 3H_2O$$
$$\begin{matrix} & & OH \\ C_3 & N_3 & OH \end{matrix}$$

verlangt:

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	= 11,66% (3 Mol.)	11,49%
Mg	= 5,86%	5,84%

Dieses so erhaltene Salz sollte dazu dienen, zu untersuchen, ob nicht ein doppelsaures cyanursaures Kupfer erhalten werden könnte.

— — —

Einwirkung von übersaurer cyanursaurer Magnesia auf schwefelsaures Kupfer.

Zur Ausführung dieses Versuches wurden cyanursaure Magnesia und schwefelsaures Kupfer je in Wasser gelöst, die Lösungen erkalten gelassen, um die eventuelle Bildung von basischem Salz zu vermeiden, und nun in einem grossen Becherglas in ziemlich verdünnten Lösungen zusammengebracht. Sofort fiel in reichlicher Menge ein grüner Niederschlag aus, der sofort abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen wurde.

Aus dem Filtrat schieden sich nach einiger Zeit feine lichtblaue, atlasglänzende Nädelchen in sehr geringer Menge aus, die ebenfalls abfiltrirt wurden.

Als das Filtrat nochmals stehen gelassen wurde, begann abermals eine Krystallisation, diesmal von kleinen, tiefblauen, unter dem Mikroskop sehr schön ausgebildet erscheinenden Kryställchen, aber in sehr geringer Menge, so gering, dass sowohl die letztere als auch die vorhergehende Ausscheidung nicht genügte, um eine Analyse vorzunehmen, trotzdem 20 gr. cyanursaure Magnesia in Anwendung gekommen waren.

Nach dieser Ausscheidung begann nochmals eine solche von farblosen, ziemlich durchsichtigen Krystallen, die, wie sich bei der qualitativen Untersuchung herausstellte, nur aus Cyanursäure bestanden. In der Lösung konnte zum Schluss noch schwefelsaure Magnesia nachgewiesen werden. Von allen diesen Ausscheidungen erfolgte nur die erste, wie schon bemerkt, in reichlicher Menge, so dass nur von dieser eine Analyse gemacht werden konnte.

a) Krystallwasserbestimmung.

0,2096 gr. Substanz gaben beim Trocknen bis zur Gewichtsconstanz einen Verlust von:

0,0116 gr. H_2O = 5,53% H_2O.

b) Verbrennung.

Dieselbe wurde mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale ausgeführt.

0,1635 gr. Substanz gaben:

0,0953 gr. CO_2 = 0,02599 gr. C = 15,89% C

0,0139 gr. H_2O = 0,01522 gr. H = 0,94% H.

c) Stickstoffbestimmung.

0,2309 gr. Substanz gaben bei einem Druck von 742 mm und bei einer Temperatur von 16° C.:

36,4 cc N = 0,0422856 gr. N = 18,32% N.

d) Kupferbestimmung.

0,0468 gr. Substanz gaben beim Glühen, Aufnehmen mit Salpetersäure und nochmaligen Glühen:

0,0232 gr. CuO = 0,01853 gr. Cu = 39,59% Cu.

Nun verlangt die Formel:

$$\left.\begin{array}{l} C_3N_3\begin{cases} O \\ O \end{cases}>Cu \\ C_3N_3\begin{cases} O \\ O \end{cases}>Cu \\ C_3N_3\begin{cases} O \\ O \end{cases}>Cu \end{array}\right\} 1\tfrac{1}{2}\,H_2O$$

	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	= 16,32 %	15,89 %	—	—	—
H	= 0,64 %	0,94 %	—	—	—
N	= 17,95 %	—	18,32 %	—	—
Cu	= 40,38 %	—	—	39,59 %	—
O	= 24,71 %	—	—	—	—
H_2O	= 5,74 % ($1^1/_2$ Mol.)	—	—	—	5,53 %

Es ist also auf diese Weise das neutrale cyanursaure Kupfer erhalten. Von anderen Metallsalzen derselben Sättigungsstufe waren bis jetzt nur das von Silber mit $1^1/_2 H_2O$ und das von Blei mit $1 H_2O$ bekannt.

Einwirkung von Ammoniak auf das neutrale cyanursaure Kupfer.

Lässt man in einem Kolben Ammoniakwasser in ziemlich concentrirtem Zustande auf das oben beschriebene grüne Salz $(C_3N_3O_3)_2 Cu_3 + 1^1{}_2 H_2O$ einwirken, so geht sofort die grüne Farbe in eine tief violette über, während die Lösung sich blau färbt. Der neue Körper wurde abfiltrirt, auf Thonplatten getrocknet. Er dunstete kein Ammoniak aus und schien sich an der Luft nicht zu verändern. Nachdem er gut lufttrocken geworden war, wurde eine Analyse von ihm gemacht, die folgendes Resultat ergab:

a) Verbrennung.

Der Körper wurde mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale verbrannt.

0,1420 gr. Substanz gaben:
0,0832 gr. CO_2 = 0,0227 gr. C = 15,99 % C
0,0412 gr. H_2O = 0,00458 gr. H = 3,23 % H.

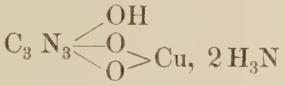
b) Stickstoffbestimmung.

0,1891 gr. Substanz gaben bei einem Druck von 746 mm und bei einer Temperatur von 14° C.:
50,5 cc N = 0,059409 gr. N = 31,41 % N.

c) Kupferbestimmung.

0,2318 gr. Substanz gaben beim Glühen:
0,0817 gr. CuO = 0,06515 gr. Cu = 28,10 % Cu.

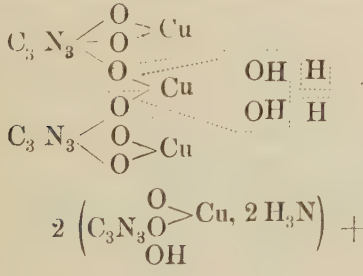
Die Formel:



verlangt:

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
Cu	= 28,13 %	28,10 %	—	—
C	= 16,07 %	—	15,99 %	—
H	= 3,12 %	—	3,23 %	—
N	= 31,25 %	—	—	31,41 %
O	= 21,43 %	—	—	—

Es ist demnach durch die Behandlung mit Ammoniak eine ziemliche Veränderung mit dem ursprünglichen Körper vor sich gegangen, und zwar muss die Reaction wohl in folgender Weise vor sich gegangen sein:



$$2\left(C_3N_3O\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}>Cu,\ 2H_3N\right) + Cu(OH)_2,\ (x\text{-}2)NH_3.$$

Für diese Annahme spricht die Thatsache, dass in der blauen Lösung, die beim Uebergiessen mit Ammoniak erhalten wurde, keine Cyanursäure nachzuweisen war, sondern dass dieselbe nur Kupfer enthielt und aus dem in Ammoniak gelösten Kupferoxydhydrat bestand.

Versuch zur Darstellung von cyanursauren Kupfer-Anilinsalzen.

Da das doppelsaure cyanursaure Kupfer nicht erhalten werden konnte und die Darstellung der cyanursauren Kupferanilinsalze aus diesem somit illusorisch wurde, so sollte noch der Versuch angestellt werden, ob es nicht auf andere Weise gelänge, derartige Verbindungen zu erhalten. Es wurde zu dem Zwecke Cyanursäure in kochendem Wasser gelöst, Anilin bis zur Sättigung hinzu getröpfelt, und dann diese Lösung mit einer solchen von schwefelsaurem Kupfer vermischt. Es entstand sofort in reichlicher Menge ein grüner Niederschlag mit broncefarbenem Reflex, der abfiltrirt, getrocknet und analysirt wurde.

Die Analyse ergab, dass nicht ein cyanursaures Kupferanilin vorlag, sondern dass die schon bekannte Verbindung von Anilin mit Kupfersulfat von der Zusammensetzung: $2(C_6H_5.NH_2).CuSO_4$ entstanden war.

a) Verbrennung.

0,2218 gr. Substanz gaben:

0,3401 gr. CO_2 = 0,09275 gr. C = 41,82 % C

0,0824 gr. H_4O = 0,009155 gr. H = 4,13 % H.

b) Stickstoffbestimmung.

0,2214 gr. Substanz gaben bei einem Druck von 748,5 mm und bei einer Temperatur von 22° C.:

15,8 cc N = 0,0181314 gr. N = 8,19% N.

c) Kupferbestimmung.

0,2421 gr. Substanz gaben:

0,0552 gr. CuO = 0,04402 gr. Cu = 18,19% Cu.

d) Schwefelbestimmung.

0,1162 gr Substanz gaben.

0,0776 gr. $BaSO_4$ = 0,01066 gr. S = 9,18% S.

Es berechnet sich für $2(C_6H_5.NH_2).(CuSO_4)$:

	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
Cu	= 18,27%	18,19%	—	—	—
S	= 9,27%	—	9,18%	—	—
C	= 41,74%	—	—	41,82%	—
H	= 4,06%	—	—	4,13%	—
N	= 8,11%	—	—	—	8,19%
O	= 18,55%	—	—	—	—

Da auf diese Weise zu keinem Resultat gelangt wurde, wurden die Versuche in dieser Richtung aufgegeben.

Cyanursaures Cadmiumoxyd-ammoniak.

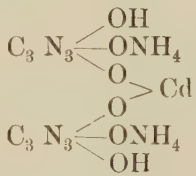
Da sich das Cadmium genau wie das Kupfer verhält, indem sich das Hydroxyd im überschüssigen Ammoniak leicht auflöst, so wurde der Versuch angestellt, ein dem cyanursauren Kupferoxydammoniak analoges cyanursaures Cadmiumoxydammoniak darzustellen. Es wurde zu dem Zwecke eine Lösung von reinem schwefelsaurem Cadmium mit überschüssigem Ammoniakwasser versetzt, so dass sich der Niederschlag wieder auflöste, und nun zu dieser Lösung eine heisse Lösung von Cyanursäure hinzugefügt, die mit Ammoniak neutralisirt war. Bald zeigte sich eine feine krystallinische Ausscheidung — genau wie bei den Versuchen mit Kupfer —, die abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wurde. Eine Analyse bewies, dass hier in der That das dem cyanursauren Kupferammoniak analoge wasserfreie Cadmiumammoniaksalz vorlag.

Stickstoffbestimmung.

0,3314 gr. Substanz wurden mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale im Kohlensäurestrom verbrannt und lieferten bei einem Druck von 744 mm und bei einer Temperatur von 23° C.:

81,6 cc N = 0,092812 gr. N = 28 % N.

Die Formel:



verlangt:

	Berechnet:	Gefunden:
N —	27,86 %	28 %.

Die anderen Cadmiumammoniumverbindungen der Cyanursäure wurden nicht weiter dargestellt, da man mit einiger Sicherheit annehmen konnte, dass dieselben in Bezug auf Zusammensetzung und Eigenschaften genau so ausfallen würden, wie die entsprechenden cyanursauren Cuprammoniumsalze.

Cyanursaures Nickel.

Reines Nickelsulfat wurde in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Natron gefällt und das so erhaltene basische Nickelcarbonat mit Wasser ausgewaschen, bis ein Tropfen des Filtrats beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterliess. Hierauf wurde dasselbe langsam in eine schwach kochende Lösung von Cyanursäure eingetragen. Es entstand ein Aufschäumen, die Lösung färbte sich schwach grün. Bis sich das Carbonat nicht mehr löste, wurde mit dem Eintragen fortgefahren, dann aber filtrirt, und die erhaltene grüne Lösung zur Krystallisation hingestellt. Nach einigen Tagen schied sich ein Salz in feinen grünen Blättchen ab, das abfiltrirt und auf Thonplatten lufttrocken gemacht wurde. Eine Analyse des Salzes hatte folgendes Resultat:

Krystallwasserbestimmung.

0,2412 gr. Substanz erlitten beim Trocknen bei 100 bis 105° C. einen Verlust von 0,0489 gr. H_2O = 20,27 % H_2O.

b) Verbrennung des entwässerten Salzes.

0,1914 gr. Substanz gaben beim Glühen mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale:

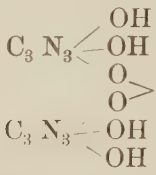
0,1764 gr. CO_2 = 0,0481 gr. C = 25,13 % C
0,0339 gr. H_2O = 0,00377 gr. H = 1,97 % H
0,0267 gr. Ni_2O_3 = 0,01895 gr. Ni = 9,90 % Ni.

c) Stickstoffbestimmung.

0,1779 gr. trockene Substanz lieferten mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale im Kohlensäurestrom verbrannt bei einer Temperatur von 25,5° C. und einem Druck von 740,5 mm:

46,8 cc N = 0,052529 gr. N = 29,52% N.

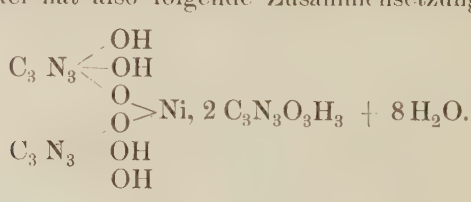
Es führen diese Zahlen zu der Formel:



für welche sich folgender Procentsatz berechnet:

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
Ni =	10,26%	9,90%	—	—
C =	25,14%	25,13%	—	—
H =	1,75%	1,97%	—	—
N =	29,33%	—	29,52%	—
O =	33,52%	—	—	—
und für 8 Mol. Krystallwasser:				
H_2O =	20,09%	—	—	20,27%

Das auf die beschriebene Weise erhaltene cyanursaure Nickel hat also folgende Zusammensetzung:



Cyanursaures Kobalt.

In derselben Weise, wie bei der Darstellung des cyanursauren Nickels, sollte auch bei der Darstellung des cyanursauren Kobalts verfahren werden. Es wurde das basisch kohlensaure Kobalt aus Kobaltchlorür und kohlensaurem Natron dargestellt und nun das so erhaltene basische Salz in eine Lösung von Cyanursäure eingetragen. Dabei wurde aber die Bemerkung gemacht, dass bei der Siedehitze sich sofort ein graublau gefärbtes Salz ausschied, das in diesem Falle von überschüssigem, basisch kohlensaurem Kobalt verunreinigt war und von diesem nicht getrennt werden konnte. Es wurde deshalb bei einem neuen Versuch in der Weise vorgegangen, dass die Cyanursäure in Wasser gelöst wurde, dann die Lösung abgekühlt wurde, bis sie nur noch lauwarm war, und erst jetzt das basisch kohlensaure Kobalt hinzugefügt wurde. Es entstand beim Umschütteln ein Aufbrausen, von entweichender Kohlensäure herrührend, und wurde die Lösung rosaroth gefärbt. Als die Entwicklung von Kohlensäure aufhörte, wurde auch mit dem Eintragen von kohlensaurem Salz aufgehört, die Lösung filtrirt und zur Krystallisation hingestellt. Nach einigen Tagen war das cyanursaure Kobalt in schön rothen Blättchen ausgeschieden, die abfiltrirt und getrocknet wurden.

a) Krystallwasserbestimmung.

Beim Trocknen bei 100—105° C. wurde der vorher schön rothe Körper vollständig tiefblau.

0,3519 gr. Substanz erlitten dabei einen Verlust von 0,0909 gr. H_2O = 25,88% H_2O.

b) Verbrennung.

0,1879 gr. getrocknete Substanz wurden mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale verbrannt und lieferten:

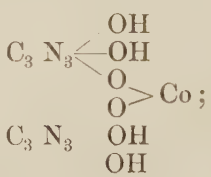
0,1568 gr. CO_2 = 0,04276 gr. C = 22,76 % C
0,0227 gr. H_2O = 0,00252 gr. H = 1,34 % H.

c) Stickstoffbestimmung.

0,0874 gr. entwässerte Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale im Kohlensäurestrom bei 736 mm Druck und einer Temperatur von 22° C.:

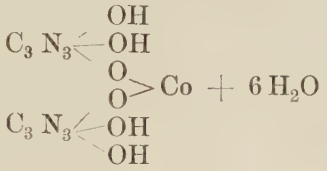
20,8 cc N = 0,023486 gr. N = 26,87 % N.

Nun verlangt aber die Formel des $^1/_3$-gesättigten Salzes:



	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
Co	= 18,68 %	—	—	—
C	= 22,87 %	—	22,76 %	—
H	= 1,27 %	—	1,34 %	—
N	= 26,69 %	—	—	26,87 %
O	= 30,49 %	—	—	—
und für 6 Mol. Krystallwasser:				
H_2O	= 25,54 %	25,88 %		

so dass also das Kobaltsalz der Formel:



entspricht.

Cyanursaures Mangan.

Mangansulfat wurde mit kohlensaurem Natron als Carbonat gefällt und dieses in eine kochende Lösung von Cyanursäure eingetragen. Unter Aufschäumen trat Lösung ein und nach dem Filtriren krystallisirte ein beinahe weisses, schwach gelblich gefärbtes Salz aus der Lösung heraus, dessen Analyse ergab, dass ein saures cyanursaures Mangan gebildet ist, das kein Krystallwasser enthält.

a) Verbrennung.

Dieselbe wurde mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale ausgeführt und zwar lieferten:

0,2728 gr. Substanz
0,2443 gr. CO_2 = 0,06663 gr. C = 24,42% C
0,0397 gr. H_2O = 0,00441 gr. H = 1,62% H.

b) Stickstoffbestimmung.

0,3169 gr. Substanz wurden mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale im Kohlensäurestrom verbrannt und lieferten bei einem Druck von 737,5 mm und bei einer Temperatur von 20° C.:

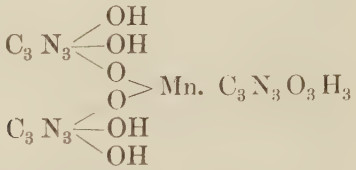
79,8 cc N = 0,0908964 gr. N = 28,68% N.

c) Manganbestimmung.

0,1361 gr. Substanz wurden im bedeckten Tiegel anfangs schwach, dann im lose bedeckten Tiegel heftig geglüht und lieferten so:

0,0230 gr. Mn_3O_4 = 0,01657 gr. Mn = 12,18% Mn.

Die Formel:



verlangt folgende Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
Mn	= 12,50%	12,18%	—	—
C	= 24,54%	—	24,42%	—
H	= 1,59%	—	1,62%	—
N	= 28,64%	—	—	28,68%
O	= 32,73%	—	—	—

Cyanursaures Nickelammonium.

Reines schwefelsaures Nickel wurde in Wasser gelöst, mit Natronlauge als Hydroxyd gefällt und dieses gut ausgewaschen, bis das Waschwasser natronfrei war. Dann wurde das Hydroxyd in überschüssigem Ammoniak gelöst und die so erhaltene schön blaue Lösung mit einer Lösung von Cyanursäure in Wasser, mit Ammoniak neutralisirt, versetzt. Nach einigen Tagen schied sich aus der Lösung ein Haufwerk von grün-

blauen Nadeln ab, die warzenförmig gruppirt waren. Als keine Ausscheidung weiter erfolgte, wurde die Lösung abgegossen und die Krystalle auf Thonplatten getrocknet, bis sie lufttrocken waren. Darauf sollte von dem Körper eine Krystallwasserbestimmung gemacht werden; er wurde im Trockenschrank auf 100—120° C. erhitzt: Dabei trat aber eine Farbenänderung ein, die Krystalle zerfielen etwas und es ging die vorher blaugrüne Färbung in eine reine ziegelrothe über. Gewichtsconstanz konnte erst nach längerem Erhitzen auf circa 120° C erzielt werden. Als derselbe Versuch vorsichtig im Röhrchen gemacht wurde, wurde bemerkt, dass kein Wasser vorhanden war, wohl aber Ammoniak bei der Temperatur entwich. Es wurde daher vorläufig eine Analyse des bei 120° C. getrockneten Salzes gemacht.

a) Verbrennung.

0,2121 gr. Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale:

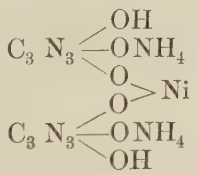
0,1594 gr. CO_2 = 0,0435 gr. C = 20,51 % C
0,0599 gr. H_2O = 0,00666 gr. H = 3,14 % H
0,0495 gr. Ni_2O_3 = 0,00351 gr. Ni = 16,55 % Ni.

b) Stickstoffbestimmung.

0,2159 gr. Substanz im Kohlensäurestrom mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale lieferten bei 739 mm Druck und bei einer Temperatur von 22° C.:

61,6 cc N = 0,069829 gr. N = 32,34 % N.

Es berechnet sich für die Formel:



	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Ni	16,86 %	16,55 %	—
C =	20,64 %	20,51 %	—
H =	2,87 %	3,14 %	—
N =	32,11 %	—	32,34 %
O =	27,52 %	—	—

Der ursprünglich erhaltene krystallisirte Körper müsste also mehr Ammoniak enthalten. Um dieses berechnen zu können, wurden 0,4679 gr. Substanz im Trockenschrank einer Temperatur von 120° C. unterworfen, bis so nach einem zweitägigen Erhalten auf dieser Temperatur Gewichtsconstanz eingetreten war. 0,4679 gr. Substanz hatten hierbei 0,0409 gr. Verlust erlitten = 8,74 % NH_3.

Das Salz:

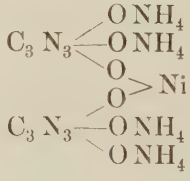
$$(C_3N_3O_3H_2)_2Ni, 2H_3N$$

enthält nun 8,88 % NH_3, und das Salz:

$$(C_3N_3O_3H_2)_2Ni, 4H_3N$$

enthält 17,76 % H_3N, mithin ist zwischen beiden eine Differenz von 8,88 % H_3N.

Das zuerst auskrystallisirte Nickelammoniumsalz hat nun 8,74 % NH_3 beim Erhitzen verloren und ging in das Salz $(C_3N_3O_3H_2)_2Ni, 2H_3N$ über, mithin kommt dem zuerst auskrystallisirten Salz folgende Formel zu:



Cyanursaures Zinkammonium.

Schwefelsaures Zink wurde mit Ammoniak versetzt, bis der erst entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hatte, und nun Cyanursäure, die mit Ammoniak neutralisirt war, hinzugefügt und die Lösung zur Krystallisation hingestellt. Es krystallisirte bald in ziemlich derben weissen Krystallen ein weisses Salz heraus, das getrocknet wurde und dessen Analyse Folgendes ergab:

a) Verbrennung.

0,2866 gr. Substanz wurden mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale verbrannt und lieferten:

0,1684 gr. CO_2 = 0,0459 gr. C = 16,02 % C
0,0909 gr. H_2O = 0,0101 gr. H = 3,52 % H.

b) Stickstoffbestimmung.

0,2931 gr. Substanz wurden mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale im Kohlensäurestrom verbrannt und lieferten bei einem Druck von 748 mm und einer Temperatur von 24,5 % C.:

80 cc N = 0,091022 gr. N = 31,05 % N.

c) Zinkbestimmung.

0,2015 gr. Substanz lieferten beim Glühen im Tiegel 0,0719 gr. ZnO, entsprechend 0,0577 gr. Zn = 28,63 % Zn.

Es berechnet sich für die Formel:

$$C_3N_3\begin{cases}OH\\O\\O\end{cases}>Zn,\ 2H_3N$$

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
Zn	= 28,76 %	28,63 %	—	—
C	= 15,93 %	—	16,02 %	—
H	= 3,09 %	—	3,52 %	—
N	= 30,98 %	—	—	31,05 %
O	= 21,24 %	—	—	—

In den Mutterlaugen, aus denen das eben beschriebene Salz auskrystallisirt war, war noch ziemlich viel Zink enthalten, so dass nochmals Cyanursäure, mit Ammoniak neutralisirt, hinzugefügt wurde, und zwar in ziemlicher Menge. Sofort entstand eine feine krystallinische Ausscheidung in weissen feinen Fädchen, die ein ganz anderes Aussehen hatten, als die vorher erhaltenen. Dieselben wurden abfiltrirt, getrocknet und analysirt. Beim Trocknen zeigte sich, dass kein Krystallwasser vorhanden war.

a) Verbrennung.

0,3017 gr. Substanz wurden mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale verbrannt und gaben
0,2242 gr. CO_2 = 0,06115 gr. C = 20,26 % C
0,0798 gr. H_2O = 0,00887 gr. H = 2,94 % H.

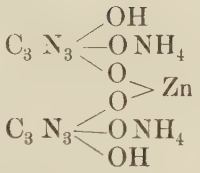
b) Stickstoffbestimmung.

Dieselbe wurde mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale im Kohlensäurestrom ausgeführt und lieferten 0,2532 gr. Substanz bei einem Druck von 738 mm und einer Temperatur von 22° C.:
70,9 cc N = 0,080262 gr. N = 31,69 % N.

c) Zinkbestimmung.

0,2038 gr. Substanz gaben beim Glühen im Tiegel:
0,0463 gr. ZnO = 0,03715 gr. Zn = 18,23 % Zn.

Für die Formel:



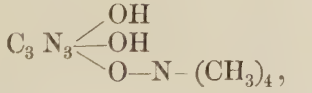
berechnen sich folgende Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
Zn	= 18,31 %	18,23 %	—	—
C	= 20,28 %	—	20,26 %	—
H	= 2,82 %	—	2,94 %	—
N	= 31,55 %	—	—	31,69 %
O	= 27,04 %	—	—	—

Verbindungen der Cyanursäure mit organischen Basen.

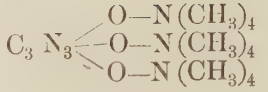
Cyanursaures Tetramethylammonium.

Um die drei Salze, die eventuell aus der Cyanursäure durch Verbindung mit Tetramethylammonium entstehen können, nämlich das zweifach saure:



das einfach saure:

und das neutrale Salz:

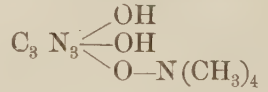


darstellen zu können, wurde erst die Darstellung des Tetramethylammoniumhydroxyds in Angriff genommen.

Es wurden zu dem Zweck Tetramethylammoniumjodid, frisch bereitetes Silberoxyd und so viel Wasser, als nöthig ist, eine $10\,^0{}_0$ige Lösung von Tetramethylammoniumhydroxyd zu erhalten. in einem grossen Porzellanmörser zusammengerieben, bis die Farbe des angewendeten grau-schwarzen Silberoxyds in die gelbe des Silberjodids übergegangen war. Nachdem dieser Zeitpunkt eingetreten war, wurde die entstandene syrupdicke Flüssigkeit von dem Silberjodid durch Absaugen mit der Wasserluftpumpe getrennt und diese Lösung zur Darstellung der cyanursauren Tetramethylammoniumsalze verwendet.

I. Versuch

Es sollte das $^1/_3$-gesässigte Salz:



dargestellt werden. Es wurden also die beiden Körper Cyanursäure und Tetramethylammonium in dem Verhältniss zusammengebracht, dass auf 1 Mol. Cyanursäure 1 Mol. Tetramethylammoniumhydroxyd kam, oder, in Zahlen ausgedrückt, wurden auf 10 gr. Cyanursäure 5,52 gr. Tetramethylammoniumhydroxyd, in diesem Falle 55,2 gr. unserer $10\,^0{}_0$ Lösung genommen. Die entstandene klare Lösung wurde etwas eingeengt und über Schwefelsäure im Exsiccator krystallisiren gelassen, wobei nach einigen Tagen feine Krystalle in langen Nadeln

von einem Punkte der Lösung aus auskrystallisirten. Von der anhängenden Flüssigkeit wurden die Krystalle durch Absaugen und Pressen zwischen zwei Thonplatten befreit und die trockenen Krystalle sofort in ein verschlossenes Gläschen gebracht, da sie Neigung zeigen, begierig Wasser anzuziehen.

Beim Erhitzen auf dem Platinblech machte sich der charakteristische Geruch nach Trimethylamin bemerkbar. Ueber Schwefelsäure gestellt, verloren sie ihr Krystallwasser und wurden vollständig undurchsichtig.

a) Krystallwasserbestimmung.

0,5053 gr. Substanz verloren beim vorsichtigen Trocknen bei 100° C.:

0,0428 gr. H_2O = 8,47 % H_2O.

0,1635 gr. Substanz verloren ebenso:

0,0132 gr. H_2O = 8,08 % H_2O.

b) Verbrennung.

0,3342 gr. trockene Substanz mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale verbrannt, lieferten:

0,5076 gr. CO_2 = 0,13844 gr. C = 41,42 % C
0,1919 gr. H_2O = 0,0213 gr. H = 6,38 % H.

c) Stickstoffbestimmung.

0,1523 gr. entwässerter Substanz wurden mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale im Kohlensäurestrom verbrannt und lieferten bei 738,5 mm Druck und bei einer Temperatur von 16,5° C.:

36,8 cc N = 0,042474 gr. N = 27,88 % N.

Für die Verbindung:

$$C_3N_3\begin{matrix}OH\\OH\\O{-}N{-}(CH_3)_4\end{matrix}$$

berechnet sich:

	Berechnet:	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	= 41,59 %	41,42 %	—	—	—
H	= 6,93 %	6,38 %	—	—	—
N	= 27,72 %	—	27,88 %	—	—
O	= 23,76 %	—	—	—	—

und für 1 Mol. Krystallwasser:

H_2O	= 8,18 %	—	—	8,47 %	8,08 %.

Es ist also das Salz das erwartete cyanursaure Tetramethylammonium:

$$C_3N_3 \begin{matrix} OH \\ OH \\ O{-}N{-}(CH_3)_4 \end{matrix} + 1\,H_2O.$$

II. Versuch.

Um das $^2/_3$-gesättigte oder einfach saure Salz darzustellen, wurden auf 10 gr. Cyanursäure 11,03 gr. Tetramethylammonium genommen, für unseren Fall 110,3 gr. der 10 % Lösung. Es blieb diesmal ziemlich viel Mutterlauge übrig, die sich als aus Tetramethylammoniumhydroxyd bestehend erwies. Die Krystalle wurden wieder abgesogen, getrocknet und analysirt.

a) Krystallwasserbestimmung.

0,2409 gr. Substanz verloren beim Trocknen bei 100° C.:

0,0196 gr. H_2O = 8,14 % H_2O.

b) Verbrennung.

0,2408 gr. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale:

0,3691 gr. CO_2 = 0,10066 gr. C = 41,80 % C
0,1520 gr. H_2O = 0,0169 gr. H = 7,02 % H

und 0,1848 gr. Substanz lieferten:

0,2816 gr. CO_2 = 0,0768 gr. C = 41,56 % C
0,1193 gr. H_2O = 0,01326 gr. H = 7,18 % H.

Es ist hierdurch bewiesen, dass wieder das $^1/_3$-gesättigte Salz entstanden ist, denn dasselbe verlangt:

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	= 41,59 %	41,80 %	41,56 %	—
H	= 6,93 %	7,02 %	7,18 %	—
H_2O	= 8,18 %	—	—	8,14 %.

III. Versuch.

Dieser Versuch, das vollkommen gesättigte Salz darzustellen, hatte dasselbe Resultat, wie der Versuch II.: Es entstand wieder das $^1/_3$-gesättigte Salz, wenn 1 Mol. Cyanursäure auf 3 Mol. Tetramethylammoniumhydroxyd genommen wurde, hier 10 gr. Cyanursäure auf 16,55 gr. Base oder auf 165,5 gr. der 10 % Lösung von Tetramethylammoniumhydroxyd. Die Krystalle verhielten sich ebenso wie die bei den vorigen Versuchen erhaltenen. Es war naturgemäss mehr Mutterlauge, aus der unbenützten Base bestehend, vorhanden. Nach sorgfältigem Trocknen wurde wieder die Analyse ausgeführt.

a) Krystallwasserbestimmung.

0,3998 gr. Substanz verloren beim Trocknen bei 100° C.:

0,0347 gr. H_2O = 8,07 % H_2O.

b) Verbrennung.

0,2727 gr. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale:

0,4178 gr. CO_2 = 0,11395 gr. C = 41,79 % C
0,1770 gr. H_2O = 0,01966 gr. H = 7,21 % H.

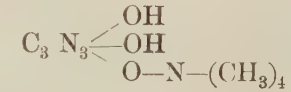
0,1584 gr. Substanz gaben:

0,2416 gr. CO_2 = 0,06589 gr. C = 41,59 % C
0,1023 gr. H_2O = 0,01137 gr. H = 7,18 % H.

Das $^1/_3$-gesättigte Salz verlangt:

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	= 41,59 %	41,79 %	41,59 %	—
H	= 6,93 %	7,21 %	7,18 %	—
H_2O	= 8,18 %	—	—	8,07 %.

Es ist demnach in allen drei Versuchen immer nur das $^1/_3$-gesättigte Salz:



erhalten worden.

Cyanursaures Chinolin.

Bei einem Versuche, cyanursaures Chinolin darzustellen, indem Cyanursäure in Wasser gelöst und nun Chinolin hinzugetröpfelt wurde, bis sich nichts mehr löste, wurde die Beobachtung gemacht, dass auf diese Weise cyanursaures Chinolin nicht erhalten werden kann, da beim Eindampfen Chinolin fortgeht und Krystalle erhalten werden, deren Analyse ergab, dass sie aus reiner Cyanursäure bestehen.

Als nun ein Versuch angestellt wurde, ob die Lösung des Chinolins in Cyanursäure im Stande wäre, Doppelsalze zu bilden, wurde ein Salz erhalten, das sich ganz anders wie einfache Cyanursäure verhielt. Es wurde nämlich cyanursaures Natron in verdünntem Alkohol gelöst, dann Cyanursäure in Wasser, und Chinolin hinzugefügt, und zwar ein Ueberschuss, welcher durch Zusatz von Alkohol in Lösung gehalten wurde. Dann wurden beide Flüssigkeiten zusammengegossen, unter den Exsiccator gestellt und dieser wiederholt ausgepumpt. Nach längerer Zeit schieden sich weisse durchsichtige Krystalle aus, die aus der Lösung fortgenommen und getrocknet wurden. Auf dem Platinblech erhitzt, entzündeten sie sich mit einem Male und verbrannten mit stark russender Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Es konnte folglich keine Natriumverbindung vorliegen, sondern nur eine Verbindung von Cyanursäure mit Chinolin. Dieses bestätigte ebenfalls die Analyse und der Versuch, der angestellt wurde zu prüfen, ob eine Chinolinverbindung vorläge. Wurden nämlich einige Krystalle in einem Gläschen mit Natronlauge übergossen, so schieden sich sofort ölige Tropfen in ziemlicher Menge aus, die, von abgeschiedenem Chi-

nolin herrührend, sich an der Oberfläche als Schicht absetzten und den charakteristischen Geruch des Chinolins verbreiteten.

Die Verbrennung und Stickstoffbestimmung musste sehr vorsichtig gemacht werden, da der Körper sich fast mit einem Schlage durch die ganze Masse hin zersetzt.

a) Verbrennung.

0,3314 gr. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale:

0,8469 gr. CO_2 = 0,23097 gr. C = 69,75 % C
0,1432 gr. H_2O = 0,01591 gr. H = 4,80 % H.

b) Stickstoffbestimmung.

Dieselbe wurde mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale im Kohlensäurestrom ausgeführt:

0,3415 gr. Substanz gaben bei einem Druck von 744,5 mm und einer Temperatur von 23° C.:

49 cc N = 0,055767 gr. N = 16,33 % N.

Das neutrale cyanursaure Chinolin fordert folgende Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	= 69,77 %	69,75 %	—
H	= 4,65 %	4,80 %	—
N	= 16,28 %	—	16,33 %
O	= 9,30 %	—	—

Es liegt also hier das Salz von folgender Zusammensammensetzung vor:

$$C_3N_3O_3H_3 . (C_9H_7N)_3.$$

Verbindungen der Cyanursäure mit Alkaloïden.

Cyanursaures Chinin:

$C_3N_3O_3H_3 . C_{20}H_{24}N_2O_2 + 9H_2O.$

Man erhält dieses Salz durch Zusammenbringen gleicher Moleküle Chinin und Cyanursäure in alkoholischer Lösung als feine weisse Krystalle. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennen sie mit leuchtender, stark russender Flamme. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 237° C. (uncorr.). Ziemlich schwer löslich in viel heissem Wasser, leichter in Alkohol.

a) Krystallwasserbestimmung.

0,2338 gr. Substanz hatten beim Trocknen einen Verlust von:

0,0625 gr. H_2O = 26,73% H_2O.

b) Stickstoffbestimmung.

0,2265 gr. Substanz im Kohlensäurestrom mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale verbrannt lieferten bei einem Druck von 736,5 mm und einer Temperatur von 19° C.:

22,7 cc N = 0,025906 gr. N = 11,43% N.

Die Formel:

$C_3N_3O_3N_3 . C_{20}H_{24}N_2O_2 + 9H_2O$

verlangt:

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O =	26,34% für 9 Mol.	26,73%
N =	11,38%	11,43%.

Saures cyanursaures Chinin:

$$(C_3N_3O_3H_3)_2 . C_{20}H_{24}N_2O_2 + 7H_2O.$$

Weisses Krystallpulver, erhalten durch Zusammenbringen der alkoholischen Lösungen von 2 Mol. Cyanursäure und 1 Mol. Chinin. Schmilzt unter Zersetzung und Braunfärbung bei 243° C. (uncorr.) Leichter löslich in heissem Alkohol, wie in Wasser.

a) Krystallwasserbestimmung.

0,2070 gr. Substanz erlitten beim Trocknen einen Verlust von:

0,0372 gr. H_2O = 17,97 % H_2O.

b) Stickstoffbestimmung.

0,1885 gr. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale im Kohlensäurestrom bei einem Druck von 736 mm und einer Temperatur von 21° C.:

26,6 cc N = 0,030139 gr. N = 15,99 % N.

Die Formel:

$$(C_3N_3O_3H_3)_2 . C_{20}H_{24}N_2O_2 + 7H_2O$$

verlangt:

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O =	17,79 % (7 Mol.)	17,97 %.
N =	15,82 %	15,99 %

Cyanursaures Cinchonin:

$$C_3N_3O_3H_3 . C_{19}H_{22}N_2O + 4H_2O.$$

Dasselbe ist durch Zusammenbringen gleicher Moleküle der beiden Componenten in alkoholischer Lösung in kleinen glänzenden Krystallen erhalten, die bei 254° C. unter Zer-

setzung schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, sehr wenig in kochendem Alkohol.

a) Krystallwasserbestimmung.

0,1950 gr. Substanz hatten beim Trocknen einen Verlust von:

0,0284 gr. H_2O = 14,56 % H_2O.

b) Bestimmung der Base.

0,1666 gr. trockene Substanz gaben beim Auflösen und Ausfällen mit Ammoniak:

0,1163 gr. Base = 69,88 % Cinchonin.

Die Formel des wasserfreien Salzes:

$$C_3N_3O_3H_3 . C_{19}H_{22}N_2O$$

verlangt:

	Berechnet:	Gefunden:
Base:	69,50 %	69,88 %.

Das wasserhaltige Salz enthält Krystallwasser

Berechnet:	Gefunden:
14,55 % (4 Mol.)	14,56 %.

Saures cyanursaures Cinchonin:

$$(C_3N_3O_3H_3)_2 . C_{19}H_{22}N_2O + 10H_2O.$$

Weisse Krystalle, aus alkoholischer Lösung erhalten; schmelzen bei 286° C. unter Zersetzung. Etwas leichter löslich in Wasser und in Alkohol, als das vorige Salz.

a) Krystallwasserbestimmung.

0,2255 gr. Substanz verloren beim Trocknen:

0,0567 gr. H_2O = 25,14 % H_2O.

b) Bestimmung der Base.

0,1688 gr. trockene Substanz gaben beim Ausfällen mit Ammoniak:

0,0898 gr. = 53,19 % Base.

Die Formel verlangt für:

$C_{19}H_{22}N_2O\ (C_3N_3O_3H_3)_2$

	Berechnet:	Gefunden:
Base:	53,26 %	53,19 %.

Das wasserhaltige Salz enthält Krystallwasser:

Berechnet:	Gefunden:
24,59 % (10 Mol.)	25,14 %.

Cyanursaures Strychnin:

$C_3N_3O_3H_3 . (C_{21}H_{22}N_2O_2)_2 + 1\,H_2O.$

Kleine säulenförmige Krystalle von schwach gelblicher Färbung, aus alkoholischer Lösung krystallisirt. Schmelzen unter Zersetzung bei 287° C. Etwas löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol.

a) Krystallwasserbestimmung.

0,2320 gr. Substanz verloren beim Trocknen:
0,0054 gr. = 2,33 % H_2O.

b) Bestimmung der Base.

0,2266 gr. der trockenen Verbindung gaben:
0,1890 gr. Base = 83,41 % Base.

Die Formel verlangt für:

$C_3N_3O_3H_3\,(C_{21}H_{20}N_2O_2)_2$

	Berechnet:	Gefunden:
Base:	83,73 %	83,41 %.

Das wasserhaltige Salz enthält Krystallwasser.

Berechnet:	Gefunden:
2,22 % (1 Mol.)	2,33 %.

Saures cyanursaures Strychnin:

$$C_3N_3O_3H_3 . C_{21}H_{22}N_2O_2 + 1H_2O.$$

Weisse Nadeln, durch Zusammenbringen von gleichen Molekülen der beiden Componenten, und aus Alkohol krystallisirt erhalten, schmelzen unter Zersetzung bei 295° C. Etwas löslich in kochendem Wasser, beim Erkalten sofort wieder auskrystallisirend. Besser löslich in Alkohol.

a) Krystallwasserbestimmung.

0,2413 gr. Substanz erlitten beim Trocknen einen Verlust von:

0,0090 gr. H_2O = 3,73% H_2O.

b) Bestimmung der Base.

0,2323 gr. trockene Substanz lieferten:

0,1682 gr. = 72,41% Base.

Die Formel:

$$C_3N_3O_3H_3 . C_{21}H_{20}N_2O_2$$

verlangt:

	Berechnet:	Gefunden:
Base:	72,02%	72,41%.

Das krystallisirte Salz enthält Krystallwasser:

Berechnet:	Gefunden:
3,76% (1 Mol.)	3,73%.

Cyanursaures Narcotin:

$$C_3N_3O_3H_3 . C_{22}H_{23}NO_7 + 1\frac{1}{2}H_2O.$$

Durch Zusammenbringen der alkoholischen Lösungen gleicher Moleküle in schönen glänzenden Nadeln erhalten, die bei 175° C. (uncorr.) schmelzen. Sehr wenig löslich in Wasser, etwas leichter löslich in Alkohol.

a) Krystallwasserbestimmung.

0,2374 gr. verloren beim Trocknen:

0,0107 gr. H_2O = 4,58 % H_2O.

b) Bestimmung der Base.

0,1954 gr. trockene Substanz gaben:

0,1496 gr. = 76,05 % Base.

Die Formel:

$$C_3N_3O_3H_3 . C_{22}H_{23}NO_7$$

verlangt:

	Berechnet:	Gefunden:
Base:	76,19 %	76,05 %.

Das nicht entwässerte Salz enthält Krystallwasser:

Berechnet:	Gefunden:
4,74 % ($1^1/_2$ Mol.)	4,58 %.

Cyanursaures Coffeïn:

$$C_3N_3O_3H_3 . C_8H_{10}N_4O_2 + 4H_2O.$$

Kleine feine Nädelchen, aus Wasser krystallisirt erhalten. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; zersetzen sich beim Erhitzen.

a) Krystallwasserbestimmung.

0,1546 gr. Substanz gaben beim Trocknen:

0,0278 gr. H_2O = 18,05 % H_2O.

b) Stickstoffbestimmung.

0,1546 gr. trockene Substanz gaben mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale im Kohlensäurestrom geglüht bei einer Temperatur von 13,3° C. und einem Druck von 746 mm:

46 cc N = 0,054243 gr. N = 30,53 % N.

Die Formel:

$$C_3N_3O_3H_3 . C_8H_{10}N_4O_2$$

verlangt:

	Berechnet:	Gefunden:
N =	30,34 %	30,53 %.

4 Mol. Krystallwasser entsprechen:

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O =	18,23 % (4 Mol.)	18,05 %.

Saures cyanursaures Coffeïn:

$$(C_3N_3O_3H_3)_2 . C_8H_{10}N_4O_2 + 8\ H_2O.$$

Feine weisse Blättchen, durch Krystallisation aus Wasser erhalten. Zersetzen sich beim Erwärmen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

a) Krystallwasserbestimmung.

0,2252 gr. Substanz verloren beim Trocknen:
0,0530 gr. H_2O = 23,52 % H_2O.

b) Stickstoffbestimmung.

0,1815 gr. trockene Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale im Kohlensäurestrom bei einem Druck von 743 mm und einer Temperatur von 15° C.:

48,6 cc N = 0,0567378 gr. N = 31,26 % N.

Die Formel:

$$(C_3N_3O_3H_3)_2 . C_8H_{10}N_4O_2$$

verlangt:

	Berechnet:	Gefunden:
N =	30,97 %	31,26 %

8 Mol. Krystallwasser entsprechen:

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O =	24,16 % (8 Mol.)	23,52 %.

Zusammenstellung der neu dargestellten Verbindungen.

1. Die Reaction auf Cyanursäure: eine Kupfersulfatlösung mit Ammoniak und dann mit cyanursaurem Ammoniak zu versetzen, liefert, in welchen Verhältnissen auch die Reagentien zusammengebracht werden, immer nur das Salz:

$$(C_3N_3O_3H_2)\,Cu,\ 2H_3N.$$

2. Dieses Salz liefert mit verdünntem Ammoniak in der Wärme behandelt das Salz:

$$(C_3N_3O_3H_2)_2\,Cu,\ 3H_3N.$$

3. Mit conc. Ammoniak bildet es schon in der Kälte das Salz:

$$(C_3N_3O_3H_2)_2\,Cu,\ 4H_3N,$$

das aber wenig beständig ist, und an der Luft bald in das Salz: $(C_3N_3O_3H_2)_2\,Cu,\ 3H_3N$ übergeht.

4. Durch Kochen der Verbindung $(C_3N_3O_3H_2)_2\,Cu,\ 2H_3N$ mit Wasser entsteht die basische Verbindung:

$$C_3N_3O_3,\ 3CuOH + 3H_2O.$$

5. Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn Kupferoxydhydrat in der Wärme in Cyanursäure gelöst wird.

6. Cyanursäure bildet beim Behandeln mit kohlensaurem Kupfer ein übersaures Salz, das leicht Ammoniak aufnimmt:

$$(C_3N_3O_3H_2)_2\,Cu,\ C_3N_3O_3H_3,\ H_3N + H_2O.$$

7. Doppelsaures cyanursaures Natron und schwefelsaures Kupfer liefern das einfachsaure Kupfersalz:

$$C_3N_3O_3H\,Cu + 3H_2O.$$

8. Kohlensaure Magnesia liefert beim Digeriren mit Cyanursäurelösung ein übersaures Salz:

$$(C_3N_3O_3H_2)_2\,Mg,\ C_3N_3O_3H_3 + 3H_2O.$$

9. Dieses mit schwefelsaurem Kupfer zusammengebracht, liefert neben anderen Ausscheidungen neutrales cyanursaures Kupfer:

$$(C_3N_3O_3)_2\,Cu_3 + 1^1/_2\,H_2O.$$

10. Durch Einwirkung von Ammoniak auf letzteres Kupfer-Salz wird:

$$C_3N_3O_3H\,Cu,\ 2H_3N$$

erhalten.

11. Ebenso wie bei Nr. 1 wird ein Cadmiumoxyd-Ammoniaksalz:

$$(C_3N_3O_3H_2)_2\,Cd,\ 2H_3N$$

erhalten.

12. Nickelcarbonat führt beim Behandeln mit Cyanursäure zu dem übersauren Salze:

$$(C_3N_3O_3H_2)_2\,Ni,\ 2C_3N_3O_3H + 8H_2O.$$

13. Auf dieselbe Weise wird aus Kobaltcarbonat:

$$(C_3N_3O_3H_2)_2\,Co + 6H_2O$$

erhalten.

14. Aus Mangancarbonat resultirt analog das saure Salz:

$$(C_3N_3O_3H_2)_2\,Mn,\ C_3N_3O_3H_3.$$

15. Nickelhydroxyd in überschüssigem Ammoniak gelöst und mit cyanursaurem Ammoniak versetzt, giebt ein Nickelammoniaksalz folgender Zusammensetzung:

$$(C_3N_3O_3H_2)_2\,Ni,\ 4H_3N.$$

16. Beim Erhitzen bis zu 120° C. geht dies Salz über in:

$$(C_3N_3O_3H_2)_2\,Ni,\ 2H_3N.$$

17. Zinksulfat mit überschüssigem Ammoniak und cyanursaurem Ammoniak versetzt liefert:

$$C_3N_3O_3H\,Zn,\ 2H_3N$$

und ferner:

$$(C_3N_3O_3H_2)_2\,Zn,\ 2H_3N.$$

18. Cyanursäure und Tetramethylammoniumhydroxyd liefern immer nur das Salz:

$$C_3N_3O_3H_2N(CH_3)_4 + 1H_2O.$$

19. Aus Cyanursäure und Chinolin wird das gesättigte Chinolinsalz:

$$C_3N_3O_3H_3\ (C_9H_7N)_3$$

erhalten.

20. Durch Zusammenbringen der folgenden organischen Basen mit Cyanursäure werden neutrale und saure Salze erhalten, so:

cyanurs. Chinin $C_3N_3O_3H_3 . C_{20}H_{24}N_2O_2 + 9H_2O.$
saures „ „ $(C_3N_3O_3H_3)_2 . C_{20}H_{24}N_2O_2 + 7H_2O.$
cyanurs. Cinchonin $C_3N_3O_3H_3 . C_{19}H_{22}N_2O + 4H_2O.$
saures „ „ $(C_3N_3O_3H_3)_2 . C_{19}H_{22}N_2O + 10H_2O.$
cyanurs. Strychnin $C_3N_3O_3H_3 . (C_{21}H_{22}N_2O_2)_2 + 1H_2O.$
saures „ „ $C_3N_3O_3H_3 . C_{21}H_{22}N_2O_2 + 1H_2O.$
cyanurs. Narcotin $C_3N_3O_3H_3 . C_{22}H_{23}NO_7 + 1\frac{1}{2}H_2O.$
cyanurs. Coffeïn $C_3N_3O_3H_3 . C_8H_{10}N_4O_2 + 4H_2O.$
saures „ „ $(C_3N_3O_3H_3)_2 . C_8H_{10}N_4O_2 + 8H_2O.$

Die vorliegende Arbeit habe ich auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus im Freiburger Universitätslaboratorium ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ad. Claus, sowie den Herren Professor Dr. C. Willgerodt und Privatdocenten Dr. Elbs meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das rege Interesse und die freundliche Unterstützung, welche mir dieselben bei meiner Arbeit jederzeit zu Theil werden liessen.

Freiburg i. B., im October 1886.

Otto Putensen.